

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

DIFFUSION DES RAYONS X

PAR UNE PHASE NEMATIQUE ORIENTEE

par

Pierre DELORD

Maître Assistant de Minéralogie Cristallographie

Soutenue le 19 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. P. CHATELAIN,	Professeur	Président
	M. P. DUMONTET,	Professeur	} Assesseurs
	M. J. FALGUEIRETTES,	Professeur	
	M. A. AUTHIER,	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0014

A la Mémoire de mon Père ,

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

DIFFUSION DES RAYONS X

PAR UNE PHASE NEMATIQUE ORIENTEE

par

Pierre DELORD

Maître Assistant de Minéralogie Cristallographie

Soutenue le 19 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. P. CHATELAIN,	Professeur	Président
	M. P. DUMONTET,	Professeur	} Assesseurs
	M. J. FALGUEIRETTES,	Professeur	
	M. A. AUTHIER,	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	Invité

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189

UNIVERSITEIT DE WONTZ/189



Doyen : P. DUMONTET

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - M. MAURIN

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULAS	G. CAUQUIL
M. CASTERAS	G. DENIZOT	
E. CARRIERE	J. GRANIER	
E. TURRIERE	Ch. BOUHET	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallog.
Mle O. TUZET	Zoologie
M. G. COUCHET	Mecanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Mle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Labor. des Acides Minéraux

M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie-Cristallographie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I)
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. L. CECCHI	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. M. SAVELLI	Physique
M. M. MATTAUER	Géologie
M. L. EUZET	Zoologie
M. C. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. A. BONNET	Botanique
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. MARTY	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. DE POUCQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M. G. TOURNE	Chimie
M. J. REMY	Géologie
M. P. DEMANGEON	Géologie
Mme S. ROBIN	Physique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M. F. PROUST	Géologie
Mle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. M. MAURIN	Chimie
M. N. ROBY	Mathématiques

Mme N. PARIS	Physiologie Végétale
M. J. PARIS	Zoologie
M. R. GAUFRES	Chimie
M. J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M. G. BOUGNOT	Physique
M. R. LENEL	Biologie Animale

Professeurs Associés :

M. E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M. A. MICALI	Mathématiques
M. C. VAGO	Biologie Animale
M. K. KOHLER	Biochimie

Maitres de Conférences :

M. P. MOLINO	Mathématiques
M. Y. GUITTON	Physiologie Végétale (CSUP)
M. G. BOMBRE	Physique (C.S.U.P.)
M. C. PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U.P.)
M. P. VIALLET	Chimie (C.S.U.P.)
M. J.M. MORETTI	Chimie
M. L. THALER	Géologie
M. J. LEGRAND	Physiologie Animale
M. M. ROUZEYRE	Physique
M. P. SABATIER	Mathématiques
M. Ch. CASTAING	Mathématiques
M. J.D. BAYLE	Physiologie Animale
Mme M. HAKIM	Mathématiques
M. R. HAKIM	Mathématiques
M. G. BAUSSET	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. G. LOUPIAS	Mathématiques
M. G. MASCHERPA	Chimie
M. C. GOUT	Physique
M. R. JONARD	Botanique
M. F. LAPSCHER	Physique
M. C. COMBES	Zoologie (C.S.U.P.)
M. B. BRUN	Chimie Physique
M. L. KAISER	Physique (C.S.U.P.)

M. M. DENIZOT	Biologie Végétale
M. L. GIRAL	Chimie
M. A. COMMEYRAS	Chimie
M. M. AMANIEU	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture).

Maître de Conférences associé :

M. Y. CORMARY	Géologie
---------------------	----------

Chargés d'Enseignement :

M. M. LEFRANC	Mathématiques
M. R. MARTY	Mathématiques
M. PIETRASSANTA	Chimie

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Professeurs titulaires :

M. R. CORRIU	Chimie
--------------------	--------

Maîtres de Conférences :

M. R. CANO	Physique
M. FILLARD	Physique
M. GARCIA	Métallurgie-Génie Mécaniq.
M. J.P. TRILLES	Biologie
M. G. BORDURE	Physique
M. L. LASSABATERE	Electricité-Electronique
M. G. LECOY	Génie Electrique

Maître de Conférences associé :

M. JOUANNA	Génie Civil
------------------	-------------

Chargé d'Enseignement :

M. Y. ESCOUFIER	Mathématiques
-----------------------	---------------

Ce travail a été effectué au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Montpellier , sous la direction de Monsieur le Professeur FALGUEIRETTES.

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ces dernières années.

Que Monsieur le Professeur CHATELAIN qui a dirigé ma thèse de spécialité et s'est toujours intéressé à mon travail trouve ici l'expression de ma profonde gratitude ; ses conseils ont été pour moi les meilleurs des encouragements.

Je remercie Monsieur le Professeur DUMONTET qui a bien voulu participer au Jury de cette thèse.

J'adresse de vifs remerciements à Monsieur A. AUTHIER Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a accepté de venir à Montpellier juger ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire, pour leur collaboration et leur aide amicale.

INTRODUCTION

1-LES CRISTAUX LIQUIDES OU PHASES MESOMORPHES

Certains composés organiques présentent, à la fusion des propriétés particulières ; les cristaux de para-azoxyanisole (4-4' diméthoxyazoxybenzène) par exemple, fondent à 118°C et donnent naissance à un liquide trouble et opalescent, le liquide nématique. Pour une température supérieure 134°C, le liquide nématique se transforme en un liquide transparent, le liquide isotrope ; le premier point de fusion est appelé point de fusion nématique, le deuxième point de fusion isotrope ou point de clarification.

Inversement, par refroidissement le liquide isotrope se transforme en liquide nématique sans qu'on observe de surfusion. Par contre, la phase nématique ainsi obtenue, peut être conservée à des températures inférieures à celle du point de fusion nématique ; le domaine de surfusion atteint souvent une dizaine de degrés et même plus, si on prend certaines précautions expérimentales ; finalement , il y a recristallisation.

Tel est, succinctement décrit, le phénomène qui met en évidence l'existence de l'état nématique, un des états intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide pour lesquels G. Friedel (1) a proposé le nom d'états mésomorphes, mais qu'on désigne encore souvent sous le nom d'états "cristal liquide" qui leur fut donné par Lehmann .

L'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres permet de distinguer deux types d'états mésomorphes , l'état smectique et l'état nématique . Un troisième type, l'état cholestérique qu'on décrit séparément parce qu'il possède des

propriétés singulières et en particulier une forte activité optique, semble n'être qu'une forme particulière de l'état nématique.

Ces phases ont des propriétés fortement anisotropes. Elles sont séparées du liquide normal et du cristal par des points de transition du premier ordre. Une substance donnée peut être polymésomorphe, donc présenter plusieurs phases mésomorphes séparées les unes des autres par des points de transition du premier ordre. Dans ce cas, on observe toujours l'ordre suivant par températures croissantes:

cristal $\rightleftharpoons$ phase smectique $\rightleftharpoons$ phase nématique ou cholestérique $\rightleftharpoons$ liquide isotrope.

Nous ne décrirons pas ici la phase smectique et la phase cholestérique ; nous nous contenterons d'une description d'ailleurs assez sommaire de l'état nématique.

2-L'ETAT NEMATIQUE

La plupart des propriétés de l'état nématique, en particulier, l'opalescence et la diffusion de la lumière, ne peuvent s'expliquer que si les molécules voisines s'orientent parallèlement les unes aux autres.

Certaines propriétés de l'état isotrope, comme sa très grande biréfringence magnétique qui est plus de cent fois celle du nitrobenzène (2) supposent le parallélisme des molécules voisines.

Pour quelles raisons, les molécules se placent-elles spontanément parallèles les unes aux autres ? Tel est le problème fondamental posé par l'existence de la phase nématique.

On ne connaît pas encore de réponse totalement satisfaisante à cette question.

L'étude des corps donnant une phase nématique à la fusion, qu'on désigne parfois sous le nom de corps nématogènes, montre qu'ils sont en général constitués par des molécules longues et rigides de symétrie basse, possédant des dipôles aux extrémités et au centre (3) mais on ne peut encore prévoir, a priori, lorsqu'on synthétise un corps présentant les caractéristiques précédentes, s'il donnera ou non naissance à une phase nématique.

Toutefois, l'existence de la phase nématique n'est pas aussi paradoxale qu'on pourrait le penser. Pour des molécules allongées, un arrangement parallèle des molécules peut conduire à un empilement plus compact qu'un arrangement désordonné aussi existera-t-il des minimums possibles pour l'énergie d'empilement qui se situeront entre les énergies du cristal et du liquide vrai.

La connaissance de la phase nématique, pose un double problème, un problème de structure et un problème de texture.

La structure de la phase nématique sera connue, si on connaît de façon précise l'environnement d'une molécule donnée, les distances moyennes entre molécules, et les contacts qui peuvent s'établir entre molécules voisines ; c'est un problème d'ordre à courte distance : nous verrons que les rayons X permettront d'obtenir des précisions intéressantes sur la structure du milieu.

La texture de la phase nématique, qui est le mode d'arrangement d'ensembles de molécules dont on sait qu'elles restent parallèles entre elles dans des domaines de dimension grande par rapport aux dimensions moléculaires, pose un problème beaucoup plus délicat.

Existe-t-il dans la phase nématique des domaines de dimension bien définie, ou essaims, groupant des molécules parallèles et tels que les interactions d'orientation entre domaines soient faibles ? Ou bien peut-on rendre compte de la texture de la phase nématique par une déformation continue du milieu ?

Les deux hypothèses ont été envisagées ; la première a donné naissance à la théorie des essaims, la deuxième à la théorie continue.

La théorie des essaims proposée par Bose en 1909 a été formulée mathématiquement par Ornstein et Kast. On peut la résumer de la façon suivante. Les molécules de la phase nématique se groupent pour former des essaims contenant 10^5 molécules. Dans les essaims les molécules sont parallèles ; on peut estimer que les axes des divers essaims sont orientés au hasard à moins qu'une action extérieure n'impose une orientation statistique commune. L'essaim est lui-même de nature statistique ; il a une durée de vie limitée, se défait et se reforme de façon permanente.

Cette théorie permet de rendre compte de façon satisfaisante, des propriétés de l'état nématique mettant en jeu des groupements de molécules ; elle permet d'expliquer de façon correcte les expériences de diffusion de la lumière (4) les effets de scintillation (5) les effets d'orientation des molécules par des champs alternatifs (6), mais ne paraît pas indispensable ; elle permet surtout de concevoir des modèles théoriques permettant de rendre compte des résultats expérimentaux.

En particulier, on n'a jamais pu prouver que les effets d'orientation mutuelle des essaims étaient faibles, ce qui aurait permis de préciser l'existence physique de l'essaim. Aussi la structure de la phase nématique paraît-elle plus continue que ne l'indique la théorie des essaims.

La théorie continue, proposée pour la première fois par Zocher sous le nom d'hypothèse de distorsion, a l'avantage de s'appliquer à toutes les phases mésomorphes. Elle a été élaborée par Oseen (7) puis, plus récemment, reprise et présentée sous une forme plus simple par Frank (8).

On suppose qu'en chaque point d'une phase non perturbée, il existe une orientation bien définie des molécules ; cette direction varie de façon continue dans le milieu. Les phases mésomorphes ont alors des textures élastiques. On peut déterminer la direction de l'orientation du milieu en un point donné en écrivant que l'énergie libre est minimum. L'application de la théorie de l'élasticité au milieu nématique, a permis à De Gennes (9) de calculer les corrélations d'orientation à partir de trois coefficients d'élasticité phénoménologiques et d'interpréter les résultats de Chatelain sur la diffusion de la lumière.

Les rayons X ne fournissent aucune information sur la texture du milieu ; par contre, leur diffusion par des préparations nématiques orientées permet moyennant certaines hypothèses d'obtenir une loi de répartition angulaire des molécules.

3-DIFFUSION DES RAYONS X PAR DES PHASES NEMATIQUES

Dans un article sur les phases mésomorphes, G. Friedel (1) indique que les premiers essais de diffraction des rayons X par un milieu nématique, ont été effectués par de Broglie sur de larges plages homogènes de para-azoxyanisole réalisées par Mauguier.

Ces premières expériences ont permis de conclure à une répartition spatiale parfaitement irrégulière des molécules dans les corps nématiques.

Les expériences de Hückel (10) puis celles de Kast (11) et de Katz (12) conclurent à l'identité des diagrammes de diffusion des corps nématiques et des liquides ordinaires.

L'étude des phases nématiques aux rayons X s'est donc avérée très peu fructueuse ; l'absence de périodicité véritable dans la structure, prive le diagramme de diffusion d'anneaux bien définis interprétable au moyen d'une loi simple comme la loi de Bragg, aussi les chercheurs se sont-ils intéressés à la phase smectique à cause de la périodicité due à l'arrangement des molécules dans des couches d'épaisseur finie.

Pourtant les expériences furent reprises par Glamann , Hermann et Krummacker (13), mais cette fois avec des préparations orientées par des champs magnétiques. Hermann et ses collaborateurs signalent que le diagramme présente un anneau scindé en deux arcs de cercle, mais ne tirent aucune conclusion sur la structure du milieu. Un essai d'interprétation de leurs résultats a été donné par Buchwald (1931) qui a estimé qu'on pouvait expliquer la position des anneaux de diffusion en admettant que les molécules sont arrangées par paquet de sept, six molécules en entourant une septième.

En 1933, Stewart détecte de légères différences entre les intensités et la position des anneaux entre le liquide nématique et le liquide isotrope (14).

Les nombreuses contradictions entre les résultats expérimentaux de cette époque s'expliquent par la disparité des conditions expérimentales ; on rencontre là, un des problèmes majeur de l'étude des phases mésomorphes. La manière dont a été préparé l'échantillon ainsi que la pureté des corps utilisés ont une grande influence sur la qualité de la préparation et par suite sur le phénomène observé.

Les travaux de Chatelain sur l'orientation de la phase nématique par des parois frottées, ont eu un rôle déterminant car ils ont permis d'obtenir de façon reproductible, des préparations orientées (15).

Lorsqu'on observe au microscope un corps nématique fondu entre deux lames de verre ou de mica frottées, on obtient une préparation homogène présentant des extinctions franches en lumière polarisée ; c'est ce qu'on peut appeler un monocristal liquide. L'action orientatrice des lames frottées est intense près des parois (16). Pour obtenir des préparations épaisses bien orientées, il suffit de faire agir un champ magnétique en concordance avec les parois, donc parallèle à la direction de frottement. On peut ainsi obtenir des préparations épaisses d'excellente qualité.

Falgueirettes (17) a effectué une première étude de la diffusion des rayons X par un monocristal liquide de para-azoxyanisole.

Il a pu montrer que les deux croissants intenses qu'on retrouve sur les clichés photographiques, sont dus aux interférences intermoléculaires alors que les anneaux plus faibles, maximums sur la direction méridienne sont dus aux interférences intramoléculaires.

En étudiant la diffusion par une molécule, puis par un paquet de molécules parallèles, Falgueirettes a établi qu'il n'y avait possibilité d'interférences intermoléculaires que pour un vecteur diffusion perpendiculaire à l'axe d'isotropie du paquet. Cette conclusion lui a permis de relier l'intensité diffusée en un point de l'espace réciproque, au nombre de molécules ayant participé à la diffusion, et d'en déduire les fonctions de répartition angulaire des molécules.

Les fonctions ainsi obtenues conduisent pour le para-azoxyanisole à des valeurs du degré d'ordre compatibles avec celles que l'on obtient par méthode optique. Ce travail a été le premier travail quantitatif effectué à partir des mesures de l'intensité diffusée.

Plus récemment, les travaux théoriques de B.K. Vainsthein (18) inspirés des travaux sur les chaînes de molécules, ont permis une interprétation quantitative de la diffusion équatoriale par l'utilisation de la fonction cylindrique de Patterson. Chistyakov (19) a étudié de nombreux cristaux liquides par cette méthode.

Le travail que nous présentons, commencé en 1963, à la suite des travaux de Falgueirettes, avait essentiellement pour objet de déterminer les fonctions de répartition angulaire de molécules pour d'autres cristaux liquides que le para-azoxyanisole. La méthode photographique, irremplaçable car elle permet une vue d'ensemble du phénomène de diffusion, s'avère très incommode dès qu'il s'agit de faire des mesures d'intensité, surtout en dehors du plan équatorial de l'espace réciproque; en effet, aux difficultés classiques des mesures photométriques, s'ajoutent d'importantes corrections d'absorption et de polarisation ainsi qu'une correction d'angle solide.

Nous avons donc pensé qu'il était préférable d'utiliser un diffractomètre et d'effectuer les mesures d'intensité au compteur dans les conditions géométriques identiques.

La méthode que nous décrirons, qui utilise un circuit magnétique mobile, a pu être employée avec succès parce qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ magnétique très intense pour orienter de façon satisfaisante une préparation monocristalline lorsque les parois frottées agissent en concordance avec le champ.

Nous avons, par cette méthode, vérifié les résultats de Falgueirettes puis effectivement déterminé les fonctions de distribution angulaire de deux autres cristaux liquides, le para-azoxyphénétol et l'anisaldazine.

Le montage réalisé permet toutes les explorations possible de l'espace réciproque. Nous avons donc pu appliquer à l'intensité équatoriale la méthode de Chistyakov et Vainsthein. Nous donnerons les résultats que nous avons obtenus pour le para-azoxyanisole.

Tous les calculs de correction et de mise à l'échelle des intensités, ainsi que les calculs des fonctions de distribution cylindrique et des fonctions de répartition angulaire, ont été effectués sur l'ordinateur IBM 360-40 de la Faculté des Sciences de Montpellier. Tous les programmes de calcul ont été écrit au laboratoire (Delord-Martin).

Pour exposer ce travail, nous ne choisirons pas l'ordre dans lequel nous l'avons réalisé. Nous avons préféré exposer dans une première partie, les résultats généraux sur la diffusion des rayons X par un corps de structure quelconque (chap. I), puis par un liquide (chap. II) en montrant comment l'étude d'un milieu à symétrie cylindrique permet de lever, en partie, les ambiguïtés qu'on rencontre généralement lorsque le milieu est constitué de molécules très anisotropes. Nous avons joint à cette première partie une étude des effets de diffraction (chap. III). Ces effets, dus à une limitation de l'espace réciproque, sont assez bien connus pour les milieux à symétrie sphérique ; leur influence sur les fonctions de distribution radiale a été examinée par de nombreux auteurs. Nous avons surtout insisté sur leur influence sur les fonctions de distribution cylindrique.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la phase nématique du para-azoxyanisole. Nous exposerons les différentes méthodes permettant d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la structure du milieu, à partir du diagramme de diffusion (chapitre IV).

Nous décrirons le montage expérimental et donnerons une interprétation qualitative du diagramme de diffusion (chap. V).

Le chapitre VI est consacré au traitement qu'on doit appliquer aux données de l'expérience (corrections et mise à l'échelle, transformation de Fourier-Bessel) pour obtenir une distribution cylindrique d'atomes.

Nous donnerons ensuite les résultats que nous avons obtenus à partir des sections équatoriale (chap. VII à IX) et méridienne (chap. X) de l'espace réciproque, et qui permettent de préciser la structure de la phase nématique.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous traiterons de l'ordre dans la phase nématique, et de la détermination du degré d'ordre à partir du diagramme de diffusion.

-o-o-o-o-

Chapitre I

RAPPELS SUR LA DIFFUSION DES RAYONS X

PAR UN CORPS DE STRUCTURE QUELCONQUE

- 1 - AMPLITUDE ET INTENSITE DIFFUSEE
- 2 - FONCTION INTENSITE ET FONCTION DE PATTERSON
- 3 - FONCTION DE DISPOSITION DANS L'ESPACE OBJET ET DANS L'ESPACE RECIPROQUE
- 4 - FONCTION DE DISTRIBUTION ET FONCTION INTERFERENCE
- 5 - TABLEAU RECAPITULATIF
- 6 - LA FONCTION DE DISTRIBUTION ET L'ORDRE A COURTE DISTANCE

1-AMPLITUDE ET INTENSITE DIFFUSEE

Considérons un objet constitué par n atomes, de facteur de diffusion $f_1, f_2 \dots f_n$, dont les positions sont définies à partir d'une origine arbitraire par des vecteurs $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n$.

L'amplitude diffusée par cet objet peut se mettre sous la forme :

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n f_j(s) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad (1.1)$$

$\vec{S}$ est le vecteur diffusion de module $S = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$

L'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est 2θ .

Le résultat d'une expérience de diffraction est parfaitement déterminé par la fonction $F(\vec{S})$, fonction de point dans l'espace réciproque ; cette fonction ne dépend que du vecteur $\vec{S}$ (1).

Malheureusement, on ne peut atteindre directement $F(S)$ par l'expérience ; la quantité mesurable est l'intensité diffusée :

$$I(\vec{S}) = F(\vec{S}) \cdot F^*(\vec{S}) = |F(\vec{S})|^2 \quad (1.2)$$

On a donc :

$$I(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(s) \cdot f_k(s) e^{2i\pi \vec{S} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \quad (1.3.1)$$

$$= \sum_{j=k}^n f_j^2(s) + 2 \sum_{j>k} \sum_{k} f_j(s) \cdot f_k(s) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj} \quad (1.3.2)$$

avec $\vec{r}_{kj} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$.

Le premier terme est l'intensité diffusée par des particules indépendantes, dans le cas présent des atomes ; on le désigne parfois sous le nom de "diffusion gaz".

Le deuxième terme est le terme "interférences" ; c'est un terme à moyenne nulle ; il n'altère pas l'intensité totale diffusée, fournie par le premier terme, et modifie uniquement la distribution de cette intensité.

L'intégrale de l'intensité, dans tout l'espace réciproque, doit être égale à l'intensité diffusée par des atomes isolés :

$$\int I(\vec{S}) d^3\vec{S} = \sum_{j=1}^n \int f_j^2(s) 4\pi s^2 ds \quad (1.4)$$

La relation précédente exprime la loi de conservation de l'intensité diffusée ; elle sera utilisée pour la mise à l'échelle des courbes d'intensités (2).

L'expression (1.1) est une relation générale ; elle permet de calculer l'amplitude diffusée par un objet quelconque ; elle permet de calculer de la même façon, le facteur de diffusion d'une molécule ou facteur de structure :

$$F_M(\vec{S}) = \sum_j^n f_j(s) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad (1.5.1)$$

n désigne alors le nombre d'atomes dans la molécule.

Le facteur de structure ne sera réel que si la molécule est centrée et s'écrira :

$$F_M(\vec{S}) = \sum f_j(s) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j \quad (1.5.2)$$

On peut introduire l'expression du facteur de structure de la molécule dans l'expression de l'amplitude diffusée.

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N F_{M_j}(\vec{S}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad (1.6)$$

N est le nombre de molécules.

La relation (1.2) conduit à l'expression de l'intensité diffusée :

$$I(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N F_{M_j}(\vec{S}) \cdot F_{M_k}^*(\vec{S}) \cdot e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj}} \quad (1.7)$$

$F_{M_j}(\vec{S})$ est le facteur de structure de la molécule j.

$\vec{r}_j$ est le vecteur position de la molécule.

$\vec{r}_{kj}$ est le vecteur intermoléculaire.

Dans les relations (1.5), $F(\vec{S})$ ne dépend de l'orientation de S que par le terme $e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}}$ car l'atome a la symétrie sphérique (2.6.2) ; au contraire, dans l'expression (1.6) $F(\vec{S})$ dépend de la direction de S, à la fois par $e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}}$ et par $F_{M_j}(\vec{S})$.

On peut généraliser la définition de l'objet en ne considérant plus une suite discrète d'atomes, mais une répartition continue de matière diffusante ; si on introduit une fonction $\rho(r)$, densité électronique à l'extrémité du vecteur r, on peut mettre $F(\vec{S})$ sous la forme suivante :

$$F(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (1.8.1)$$

$d^3\vec{r}$ représente l'élément de volume entourant l'extrémité du vecteur r. La relation précédente exprime que $F(\vec{S})$ est la transformée de Fourier de $\rho(\vec{r})$.

La transformation inverse s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{S}) e^{-2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{S} \quad (1.8.2)$$

2-FONCTION INTENSITE ET FONCTION DE PATTERSON

Considérons la fonction $Q(r)$ définie comme le carré de convolution de la densité électronique :

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') \cdot \rho(\vec{r}' + \vec{r}) d^3 \vec{r}' = Q(\vec{r}) \quad (1.9)$$

La fonction $Q(\vec{r})$ est une fonction dont les maximums sont obtenus lorsque $\rho(\vec{r}')$ et $\rho(\vec{r}'+\vec{r})$ ont simultanément des valeurs importantes, ce qui se produit lorsque r est un vecteur distance interatomique.

Puisque la transformée de Fourier de $\rho(r)$ est $F(S)$ on peut écrire :

$$\int Q(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} = \mathcal{F}[Q(\vec{r})] = F(\vec{S}) \cdot F(\vec{S}) = I(\vec{S}) \quad (1.10)$$

La fonction $Q(\vec{r})$ est donc la transformée de Fourier de la fonction intensité et inversement.

La fonction $Q(\vec{r})$ est la fonction distance interatomique, ou fonction de Patterson.

3-LA FONCTION DE DISPOSITION DANS L'ESPACE OBJET ET DANS L'ESPACE RECIPROQUE

L'amplitude diffusée par une molécule s'écrit :

$$F_M(\vec{s}) = \sum_{k=1}^n f_k(s) e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_k} \quad (1.5.1)$$

Si on déplace la molécule parallèlement à elle-même, sans rotation ni inclinaison, et si on représente le déplacement par un vecteur $\vec{r}_1$, l'amplitude diffusée devient :

$$F'_M(\vec{s}) = \sum_{k=1}^n f_k(s) \cdot e^{2i\pi \vec{s} \cdot (\vec{r}_k + \vec{r}_1)} = F_M(\vec{s}) \cdot e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_1} \quad (1.11)$$

Considérons un ensemble de N molécules identiques, de même orientation, l'amplitude diffusée par cet ensemble sera :

$$F(\vec{s}) = F_M(\vec{s}) \cdot \sum e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j} = F_M(\vec{s}) \cdot B(\vec{s}) \quad (1.12)$$

$\vec{r}_j$ est le vecteur qui repère la position des molécules dans le milieu diffusant ; son extrémité est choisie en un point de la molécule, le centre de gravité par exemple.

La fonction $B(\vec{s}) = \sum e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j}$ représente dans l'espace réciproque, la disposition des molécules dans l'espace objet.

La transformation de Fourier, appliquée à la relation (1.12) fait apparaître une fonction $A(\vec{r})$, transformée de Fourier de $B(S)$.

$$e(\vec{r}) = e_M(\vec{r}) \cdot \widehat{A}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

$$A(\vec{r}) = \mathcal{F}[B(\vec{s})] = \int \sum_{j=1}^N e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j} e^{-2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}} d^3\vec{s} = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.14)$$

La fonction $A(\vec{r})$ est la fonction de disposition des molécules dans l'espace objet. Dans le cas particulier considéré $A(\vec{r})$ n'est différent de zéro, que lorsque $\vec{r}$ est égal à un vecteur intermoléculaire, ce qui est exprimé par les propriétés de la "fonction" de Dirac.

4 - FONCTION DE DISTRIBUTION ET FONCTION INTERFERENCE

Considérons la fonction $W(\vec{r})$, carré de convolution de $A(\vec{r})$; l'opération d'autoconvolution, consiste dans ce cas particulier à placer l'origine en chacun des centres des molécules et à dénombrer les vecteurs intermoléculaires :

$$\begin{aligned} W(\vec{r}) &= \tilde{A}(\vec{r}) = \sum_j^N \sum_k^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}) \\ &= \sum_{j \neq k}^N \sum_{j \neq k}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}) + \sum_{j=k}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jj}) \end{aligned} \quad (1.15)$$

La fonction $G(\vec{s})$, transformée de Fourier de $W(r)$ est la fonction interférence :

$$G(\vec{s}) = \mathcal{F}[W(\vec{r})] = \int \sum_j^N \sum_k^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}) e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} = \sum_j^N \sum_k^N e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_{jk}} \quad (1.16.1)$$

L'expression précédente peut se développer sous la forme suivante :

$$G(\vec{S}) = N + \sum_{j \neq k} \sum \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jk} \quad (1.16.2)$$

Les vecteurs $\vec{r}_{jj}$ sont nuls ; $\vec{r}_{jk} = -\vec{r}_{kj}$

Le premier terme de $G(\vec{S})$, constant dans tout l'espace réciproque est la transformée de Fourier du premier terme de $W(r)$ qu'on peut noter :

$$\sum_{j=k} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jj}) = N \delta(\vec{r} - 0) = N \delta(\vec{r})$$

Le deuxième terme est le terme "interférence".

L'expression de l'intensité diffusée est d'après (1.2) et (1.12)

$$I(\vec{S}) = F(\vec{S}) \cdot F^*(\vec{S}) = F_M^2(\vec{S}) \cdot B^2(\vec{S}) = F_M^2(\vec{S}) \cdot G(\vec{S}) \quad (1.17.1)$$

Le nombre d'éléments diffusants est généralement inconnu, aussi préfère-t-on introduire les fonctions intensité et interférence, d'un élément diffusant :

$$I_n(\vec{S}) = F_M^2(\vec{S}) \cdot Z(\vec{S}) \quad (1.17.2)$$

$I_n(\vec{S}) = \frac{I(\vec{S})}{N}$ est le pouvoir de diffusion unitaire

$Z(\vec{S}) = \frac{G(\vec{S})}{N}$ est la fonction interférence

$$Z(\vec{S}) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jk} \quad (1.18.1)$$

Cette fonction serait égale à 1 pour tout vecteur $\vec{S}$, si les molécules diffusaient des ondes incohérentes.

La transformée de Fourier de $Z(\vec{S})$ est la fonction $z(\vec{r}) = \frac{W(\vec{r})}{N}$

$$z(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}) \quad (1.18.2)$$

Soit V le volume occupé par les N molécules.

La valeur moyenne moyenne de $z(\vec{r})$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \overline{z(\vec{r})} &= \frac{1}{V} \int z(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{1}{V} \int \delta(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{NV} \int \sum_{j \neq k} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}) d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{V} + \frac{1}{NV} N(N-1) = \frac{N}{V} = \frac{1}{v} \end{aligned} \quad (1.19)$$

v étant le volume propre de l'élément diffusant. La valeur moyenne de $z(\vec{r})$ est le nombre d'éléments diffusants par unité de volume ; c'est une quantité qui reste finie, lorsque le nombre d'éléments diffusants devient infini.

La statistique définie par $z(\vec{r})$ sera d'autant plus complète que N sera grand. $z(\vec{r})$ est appelé fonction statistique de coordination.

5-TABLEAU RECAPITULATIF

ESPACE OBJET	ESPACE RECIPROQUE
Densité électronique $\rho(\vec{r})$	Amplitude diffusée $F(\vec{S})$
Fonction de Patterson $Q(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r})$	Intensité diffusée $I(S) = F(\vec{S}) \cdot F^*(\vec{S})$
Fonction de disposition $A(\vec{r})$	Fonction de disposition $B(\vec{S})$
Fonction de distribution $W(\vec{r}) = \tilde{A}(\vec{r})$ $z(\vec{r}) = \frac{W(\vec{r})}{N}$	Fonction interférence $G(\vec{S}) = B(\vec{S}) \cdot B^*(\vec{S})$ $Z(\vec{S}) = \frac{G(\vec{S})}{N}$

6-LA FONCTION DE DISTRIBUTION ET L'ORDRE A COURTE DISTANCE

Les expressions liant les différentes fonctions de l'espace direct et de l'espace réciproque sont tout à fait générales.

On peut, en particulier, les appliquer à l'étude du milieu cristallin. On sait que l'existence d'un ordre à grande distance, du à la triple périodicité du réseau, permet de remplacer les intégrales (1.8) et (1.10) par des séries de Fourier ; ces expressions sont alors à la base de la détermination des structures cristallines.

L'étude des milieux mal cristallisés, ou amorphes dans lesquels il n'existera qu'un ordre à courte distance, est plus complexe et moins fructueuse ; elle est pourtant d'un intérêt considérable, puisqu'elle débouche sur l'étude des macromolécules, hauts polymères et milieux biologiques.

La fonction de disposition que nous avons introduit au paragraphe 3, correspond à un milieu figé, sans agitation thermique.

Pour traiter le cas d'un cristal réel, on doit introduire une loi de déplacement des éléments diffusants autour de leur position idéale, aux noeuds du réseau, indépendante de leurs distances respectives pour conserver l'ordre à grande distance (distorsion de première espèce).

Nous allons exposer de façon plus complète, le cas des milieux amorphes ; il n'y a plus d'ordre à grande distance ; la loi de déplacement dépend alors de la distance entre les éléments diffusants qui n'ont plus une position d'équilibre spécifiée dans le milieu (distorsion de deuxième espèce).

Sans nuire à la généralité du problème, on peut exposer les propriétés d'une telle distribution à partir d'un modèle unidimensionnel constitué par une chaîne linéaire d'atomes.

L'expression (1.15) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 W(r) = N\delta(r) + \sum_{j=1}^{N-1} \delta(r-r_{j,j+1}) + \sum_{j=1}^{N-1} \delta(r+r_{j,j+1}) \\
 + \dots + \sum_{j=1}^{N-m} \delta(r-r_{j,j+m}) + \sum_{j=1}^{N-m} \delta(r+r_{j,j+m}) \quad (1.20.1)
 \end{aligned}$$

On fait ainsi apparaître successivement les premiers voisins, puis les deuxièmes voisins de chacun des atomes. La distribution précédente, normée à un élément diffusant s'écrit :

$$z(r) = \delta(r) + H_1(r) + H_{-1}(r) + \dots + H_m(r) + H_{-m}(r) \quad (1.20.2)$$

avec :

$$H_m(r) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N-m} \delta(r-r_{j,j+m}) \quad (1.21)$$

Les voisins de droite et de gauche sont regroupés dans des termes symétriques par rapport à l'origine.

$$H_m(r) = H_{-m}(-r)$$

Lorsque le nombre d'atomes tend vers l'infini, la distribution précédente, donnée sous forme discrète, peut être remplacée par une somme de fonctions continues, donnant la probabilité de trouver une distance donnée entre voisins. $H_1(r)$ est

soumis à la condition :

$$\int H_1(r) dr = 1 \quad (1.22.1)$$

La distance moyenne entre premiers voisins est donnée par le moment d'ordre 1, c'est l'abscisse du centre de gravité du premier pic :

$$\bar{a} = \int r H_1(r) dr \quad (1.22.2)$$

Ce pic peut être caractérisé par un écart quadratique moyen, ou moment d'ordre 2 de la loi de probabilité :

$$\int H_1(r) (r - \bar{a})^2 dr = \Delta^2 \quad (1.22.3)$$

Fixons nous un point donné de $H_1(r)$ tel que la distance entre voisins soit r' . La distribution des voisins à la droite de ce point est définie par H_1 , mais déplacé de r' : $H_1(r - r')$.

On trouve $H_2(r)$, distribution des seconds voisins, en multipliant $H_1(r - r')$ par la probabilité de trouver un premier voisin à $r = r'$, soit $H_1(r')$ et en intégrant sur toutes les valeurs de r' :

$$H_2(r) = \int_0^{\infty} H_1(r') H_1(r - r') dr' \quad (1.23.1)$$

La relation précédente n'est autre que la relation de définition du carré de convolution de H_1 (P convolution).

Le centre de gravité de $H_2(r)$ est à une distance de l'origine défini par l'intégrale :

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r H_1(r') \cdot H_1(r-r') dr' dr \quad (1.23.2)$$

qui s'écrit :

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (y+r') H_1(r') H_1(y) dr' dy$$

en posant :

$$r - r' = y$$

L'expression précédente peut se mettre sous la forme d'une somme de deux intégrales doubles respectivement égales à $\bar{a}$ si on tient compte du fait que :

$$\int_0^{\infty} H_1(y) dy = 1 \quad \int_0^{\infty} y H_1(y) dy = \bar{a}$$

La maximum de $H_2(r)$ est donc à la distance $2 \bar{a}$ de l'origine. Le raisonnement précédent peut s'étendre sans difficultés de proche en proche :

$$H_m(r) = \widetilde{H}_m(r) \quad (1.24.1) \quad \int_0^{\infty} r H_m(r) dr = m \bar{a} \quad (1.24.2)$$

Finalement, la fonction $z(r)$, peut se mettre sous la forme :

$$z(r) = H_0 \quad H_1(r) \quad H_{-1}(r) + \dots + \widetilde{H}_1(r) + \widetilde{H}_{-1}(r) \quad (1.25)$$

La fonction $z(r)$ présente donc une série de pics régulièrement espacés, mais de plus en plus larges et de moins en moins élevés. La valeur de r à partir de laquelle on peut estimer que $z(r)$ cesse d'osciller est appelée rayon d'interaction.

La fonction $H_1(r)$ n'est en général pas symétrique par rapport à son centre de gravité ; en effet, il existe une distance minimum d'approche des particules qui introduit une coupure nette de $H_1(r)$ aux petites valeurs de r .

En première approximation, on peut négliger l'absence de symétrie, et remplacer H_1 par une fonction de Gauss, cette approximation généralement désignée sous le nom d'approximation de Guinier, est extrêmement avantageuse. En effet, le produit de convolution de deux fonctions gaussiennes est lui-même une fonction de Gauss.

Les fonctions $H_2(r)$, $H_3(r)$... $H_n(r)$ sont alors des fonctions de Gauss. L'expression normale de H_1 , en prenant l'origine au centre de gravité d'abscisse $\bar{a}$, s'écrit :

$$H_1(r + \bar{a}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta} e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\Delta^2}}$$

L'expression de H_m s'écrit donc :

$$H_m(r + m \bar{a}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_m} e^{-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\Delta_m^2}} \quad (1.26)$$

La demi-largeur du pic H_m est : $\Delta_m = \Delta \sqrt{m}$

La hauteur du pic est : $\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta_m}$

Si H_m est tel qu'il atteigne la moitié de sa hauteur à la distance $\bar{a}/2$ de part et d'autre du point d'abscisse $m \bar{a}$,

la superposition des pics voisins est telle que $z(r)$ devient presque constant; on peut donc calculer le rayon d'interaction r_M (3).

$$r_M = M \bar{a} \quad \frac{1}{2} \frac{(\bar{a})^2}{\Delta^2 M} = 0,7$$

$$M = \frac{1}{5,6 \left(\frac{\Delta}{\bar{a}}\right)^2}$$

La quantité $\Delta/\bar{a}$ est souvent utilisée pour caractériser le désordre dans le milieu.

A partir de la fonction $z(r)$, on peut calculer une fonction interférence $Z(S)$ transformée de Fourier de $z(r)$.

Si $F = \mathcal{F}(H_1)$; F^* est la transformée de Fourier de H_{-1} .

$$Z(s) = \mathcal{F}(H_0) + \sum_{m=1}^{\infty} [F^m + F^{*m}] = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} [F^m + F^{*m}] \quad (1.27)$$

Dans le cas où H_1 est une courbe de Gauss, F est aussi une courbe de Gauss.

$$|F| = e^{-2\pi^2 s^2 \Delta^2}$$

Ce modèle peut s'appliquer à l'étude des milieux à symétrie sphérique et cylindrique. Nous verrons qu'on peut atteindre la fonction de distribution à partir de la mesure de l'intensité diffusée par le milieu, moyennant certaines hypothèses sur les orientations relatives des éléments diffusants.

Chapitre II

DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN LIQUIDE

- 1 - LA FONCTION DE REPARTITION DES LIQUIDES
- 2 - PRINCIPE DU CALCUL DES INTENSITES MOYENNES
- 3 - DIFFUSION DES RAYONS X PAR UNE PARTICULE MOBILE
- 4 - DIFFUSION PAR UN LIQUIDE COMPOSE DE PARTICULES IDENTIQUES
- 5 - LE MILIEU A SYMETRIE SPHERIQUE
 - 1) - *Distribution radiale d'atomes*
 - 2) - *Milieu composé de particules identiques, centrées qui peuvent prendre toutes les orientations avec la même probabilité*
- 6 - LE MILIEU A SYMETRIE CYLINDRIQUE
 - 1) - *Diffusion équatoriale d'une molécule qui peut prendre toutes les orientations autour de son axe avec la même probabilité*
 - 2) - *Diffusion par un milieu à symétrie cylindrique*
 - 2-1 - *Les distributions cylindriques d'atomes.*
 - 2-2 - *Les distributions cylindriques d'axes de molécules.*

Nous avons considéré au chapitre I, l'amplitude et l'intensité diffusées par un ensemble de particules, atomes ou molécules, immobiles et de même orientation.

Dans ce cas particulier, nous avons pu définir simplement les fonctions qui permettent de décrire la structure du milieu.

Il nous faut maintenant examiner ce que deviennent les expressions précédentes lorsque le milieu diffusant est un liquide.

On ne peut pas décrire la structure d'un liquide par rapport à une origine fixe ; toutefois, les dimensions des particules mobiles ainsi que les distances les plus courtes entre particules voisines sont bien définies : il existe un ordre à courte distance gouverné par la forme des particules et les diverses forces d'interaction.

Si on prend pour origine, le centre de chaque particule, on pourra décrire à chaque instant la structure du liquide par une fonction de distribution statistique qu'on désigne sous le nom de fonction de répartition du liquide.

1-LA FONCTION DE REPARTITION DES LIQUIDES

Supposons le liquide formé d'une seule sorte d'atomes, et le volume diffusant V assez grand pour contenir un grand nombre d'atomes ; soit $\bar{N}$ le nombre moyen d'atomes contenus dans V ; $v = V/\bar{N}$ est le volume moyen offert à un atome.

Choisissons l'origine au centre d'un atome. La probabilité de trouver un autre atome dans le volume dv , à l'extrémité du vecteur $\vec{r}$, compte tenu du fait qu'il y a un atome à l'origine est (1) :

$$dP(\vec{r}) = P(\vec{r}) \frac{dv}{V} \quad (2.1)$$

$P(\vec{r})$ est la fonction de répartition qui définit l'arrangement statistique des atomes.

Dans un liquide, ou dans une substance à structure désordonnée, l'influence d'un atome ne se fait sentir que sur des distances de l'ordre de quelques distances interatomiques.

A grande distance, la disposition des atomes par rapport à l'atome origine devient quelconque, $P(\vec{r})$ tend vers 1.

$P(\vec{r})$ ne présente des fluctuations autour de l'unité que pour les petites valeurs de r , ces fluctuations représentent l'ordre à courte distance.

On peut décrire cet ordre en utilisant la fonction de distribution sous la forme :

$$z(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{V} P(\vec{r}) \quad (2.2.)$$

qu'on peut rapprocher de l'expression (1.15).

Il est intéressant de faire apparaître la partie oscillante de $P(\vec{r})$:

$$z(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{V} + \frac{1}{V} \left[P(\vec{r}) - 1 \right] \quad (2.3.1)$$

$$= z_0(\vec{r}) + z_{\text{m}}(\vec{r}) + z'(\vec{r}) \quad (2.3.2)$$

La transformée de Fourier de $z(\vec{r})$ sera la fonction $Z(\vec{S})$ obtenue en prenant les transformées de chacun des termes de l'expression de $z(\vec{r})$:

$$Z(\vec{S}) = 1 + \frac{1}{V} \delta(\vec{S}) + \frac{1}{V} \mathcal{F} [P(\vec{r}) - 1] \quad (2.4.1)$$

$$= Z_m(\vec{S}) + Z_o(\vec{S}) + Z'(\vec{S}) \quad (2.4.2)$$

$z_m(r)$ et Z_m désignent les valeurs moyennes des fonctions $z(\vec{r})$ et $Z(\vec{S})$.

$z_o(\vec{r})$ et $Z_o(\vec{S})$ désignent le pic central de ces fonctions.

2-PRINCIPE DU CALCUL DES INTENSITES MOYENNES

Les rayons X fournissent à chaque instant, une observation du milieu dans une configuration donnée car la fréquence du rayonnement est grande par rapport aux fréquences d'agitation thermique.

Par contre, le temps d'observation, durant lequel est effectuée la mesure, est grand ; aussi l'intensité mesurée sera-t-elle une intensité moyenne, correspondant à un ensemble de configurations différentes du milieu.

On doit tenir compte, dans les calculs de moyenne, des mouvements propres de chaque particule, ainsi que des mouvements relatifs des particules les unes par rapport aux autres. Il faut, dans le cas général, introduire les probabilités d'orientation relatives des particules ; ces probabilités sont essentiellement

liées à la forme des particules.

On peut en effet, concevoir que si les molécules ont des formes très anisotropes, les probabilités des orientations relatives de deux molécules voisines ne seront pas indépendantes ; au contraire, si la molécule est presque sphérique, on pourra admettre l'indépendance de ces probabilités avec une bonne approximation.

Ce problème a été exposé de façon très complète par Fournet (2). Nous ne traiterons pas le cas général. Nous traiterons d'abord le cas où la particule peut prendre toutes les orientations avec la même probabilité, ainsi que le cas particulier des particules sphériques, ce qui nous permettra d'introduire le calcul des distributions radiales d'atomes et de molécules.

Nous traiterons ensuite, un autre cas intéressant : le cas où la particule de forme très allongée, a une orientation fixée, et peut prendre toutes les orientations possibles autour de son axe, ce qui nous conduira à l'étude des milieux à symétrie cylindrique.

3-DIFFUSION DES RAYONS X PAR UNE PARTICULE MOBILE

On peut toujours décrire le mouvement de la particule mobile par une translation $\vec{t}$ suivie d'une rotation.

La translation a pour effet de multiplier l'amplitude diffusée par $e^{2\pi i \vec{t} \cdot \vec{S}}$ ce qui laisse l'intensité inchangée.

Seules les rotations de la particule vont intervenir dans le calcul de l'intensité moyenne. Lorsque les pro-

babilités d'orientation sont définies, la moyenne de l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$\overline{I(\vec{S})} = I_e(S) \overline{F^2(\vec{S})}$$

$I_e(S)$ est l'intensité diffusée par l'électron.

La relation précédente définit la moyenne du carré du facteur de structure. D'après (1.3) $F^2(S)$ pour une particule composée de n atomes a pour expression :

$$\overline{F^2(S)} = \overline{\sum_j^n \sum_k^n f_j(S) \cdot f_k(S) \cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj})} \quad (1.32)$$

Lorsque la particule peut prendre toutes les orientations avec la même probabilité, le seul problème est de calculer la moyenne de $\cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{r})$ où le vecteur $\vec{r}$, de module fixé, peut prendre toutes les orientations avec la même probabilité.

Soit α l'angle entre $\vec{S}$ et $\vec{r}$, cet angle peut varier de 0 à π .

La probabilité pour qu'il soit compris entre α et $\alpha + d\alpha$ est : $\frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha$

$$\begin{aligned} \overline{\cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} &= \int_0^\pi \cos(2\pi S r \cos \alpha) \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha \\ &= \frac{1}{2\pi S r} \int_0^{\pi/2} \cos(2\pi S r \cos \alpha) d(2\pi r \cos \alpha) = \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} \end{aligned}$$

Le résultat ne dépend plus de $\vec{S}$ que par son module.

La moyenne du carré du facteur de structure a pour expression :

$$\overline{F^2(s)} = \sum_j \sum_k f_j \cdot f_k \overline{\cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jk}} = \sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin 2\pi S r_{jk}}{2\pi S r_{jk}} \quad (2.5.1)$$

alors que la moyenne du facteur de structure s'écrit :

$$\overline{F(\vec{S})} = \sum_j f_j \frac{\sin 2\pi S r_j}{2\pi S r_j}$$

Cette dernière expression n'est valable que pour une molécule centrée.

Cas où la particule a la symétrie sphérique :

Dans ce cas, et dans ce cas seulement :

$$\overline{F^2(s)} = \overline{F(s)}^2 = F^2(s)$$

En effet, une rotation de la particule autour de son centre ne modifie pas la répartition des centres diffusants.

La symétrie sphérique impose que la densité électronique ne dépende que de la distance r au centre de la particule.

La contribution de tous les points contenus entre deux sphères de rayon r et $r + dr$ est :

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \rho(r) \cos(2\pi S r \cos \alpha) \cdot 2\pi r \sin \alpha \, r \, dr \, d\alpha = \rho(r) \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} 4\pi r^2 \, dr$$

L'expression du facteur de structure est l'intégrale en r de l'expression précédente :

$$F(s) = \int_0^{r_0} \rho(r) \frac{\sin 2\pi s r}{2\pi s r} 4\pi r^2 dr \quad (2.6.1)$$

r_0 désigne ici le plus grand rayon de la particule. On écrit souvent cette expression sous la forme :

$$F(s) = \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin 2\pi s r}{2\pi s r} 4\pi r^2 dr \quad (2.6.2)$$

en posant $\rho(r) = 0$ pour $r > r_0$.

C'est sous cette forme que s'écrit le facteur de diffusion de l'atome. La relation précédente est l'expression de la transformation de Fourier, lorsque la fonction de l'espace réel a la symétrie sphérique.

On peut écrire l'expression (2.6.2) sous la forme :

$$F(s) = \int_0^{\infty} \rho(r) \cdot \alpha(r) \frac{\sin 2\pi s r}{2\pi s r} 4\pi r^2 dr \quad (2.6.3)$$

La fonction $\alpha(r)$ est liée à la forme de l'élément diffusant : elle est égale à 1 lorsque $r \leq r_0$ et nulle pour $r > r_0$. La fonction $\alpha(r)$ définit le facteur de forme. La transformée de Fourier de $\alpha(r)$ est l'amplitude de forme.

Dans cet exposé, nous n'introduirons pas la fonction $\alpha(r)$, en effet, les effets dûs à la forme des particules n'ont une importance notable qu'aux très petits angles (zone de diffusion centrale). Nous consacrerons par contre, le chapitre 3 à l'étude d'un phénomène analogue ; l'effet de la forme de la région explorée de l'espace réciproque sur les fonctions de l'es-

pace réel.

4-DIFFUSION PAR UN LIQUIDE COMPOSE DE PARTICULES IDENTIQUES

L'expression de l'intensité moyenne, doit contenir $F(S)$ moyenné en tenant compte de la symétrie de la particule ainsi que la fonction interférence moyennée en tenant compte de la symétrie du milieu.

Partons de l'expression générale de l'intensité :

$$I(\vec{S}) = \sum_j \sum_k F_j(\vec{S}) \cdot F_k^*(\vec{S}) \cdot \cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj}) \quad (1.7)$$

Dans cette expression, les indices j et k se rapportent à des particules différentes sauf pour les termes tels que $j = k$ qui concernent une molécule donnée ; r_{kj} est le vecteur intermoléculaire.

$$\overline{I(\vec{S})} = \overline{\sum_j \sum_k F_j \cdot F_k^* \cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj})}$$

On peut séparer les termes tels que $j = k$ des termes tels que $j \neq k$.

1) - $j = k$:

On doit calculer la moyenne de terme tels que $F_j \cdot F_k^*$; lorsque $j = k$ ces termes concernent l'amplitude et l'amplitude conjuguée d'une même particule .

$$\overline{F_j \cdot F_k^*} = \overline{F_j \cdot F_j^*} = \overline{F_j^2}$$

Ce terme est la moyenne du carré du facteur de structure de la particule.

L'expression de l'intensité moyenne peut s'écrire :

$$\overline{I(\vec{S})} = N \overline{F^2(\vec{S})} + \overline{\sum_{j \neq k} \sum F_j \cdot F_k^* \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj}}$$

2) - $j \neq k$:

Les termes tels que $j \neq k$, concernent deux particules différentes. Si on admet que les changements d'orientation des molécules sont indépendants, les termes tels que $\overline{F_j \cdot F_k^*}$ peuvent s'écrire : $\overline{F_j} \cdot \overline{F_k^*} = \overline{F^2}$.

Lorsque l'hypothèse précédente n'est pas vérifiée, on doit introduire une fonction de probabilité des orientations relatives des éléments diffusants.

L'expression de l'intensité moyenne dans le cas où les orientations des particules voisines sont indépendantes s'écrit donc :

$$\overline{I(\vec{S})} = N \overline{F^2(\vec{S})} + \overline{F^2(\vec{S})} \overline{\sum_{j \neq k} \sum \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{kj}}$$

en retranchant et en ajoutant $N \overline{F^2(\vec{S})}$:

$$\overline{I(\vec{S})} = N \left[\overline{F^2(\vec{S})} - \overline{F^2(\vec{S})} \right] + \overline{F^2(\vec{S})} \left[N + \overline{\sum_{j \neq k} \sum \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_{jk}} \right]$$

et, d'après (1.16.2) :

$$\overline{I(\vec{S})} = N \left[\overline{F^2(\vec{S})} - \overline{F^2(\vec{S})} \right] + \overline{F^2(\vec{S})} \cdot \overline{G(\vec{S})}$$

L'expression précédente peut aussi s'écrire :

$$\overline{I_n(\vec{s})} = \overline{F^2(\vec{s})} + \overline{F(\vec{s})^2} \left| \overline{Z(\vec{s})} - 1 \right| \quad (2.7.1)$$

$\overline{I_n(\vec{s})} = \frac{\overline{I(\vec{s})}}{N}$ désigne l'intensité moyenne normée à un élément diffusant.

5-ETUDE DES MILIEUX A SYMETRIE SPHERIQUE

Nous désignerons sous ce nom les milieux qui conduisent à un diagramme de diffusion, de révolution autour du faisceau incident. Ce sont des milieux dans lesquels les éléments diffusants peuvent prendre toutes les orientations possibles, sans qu'il y ait d'orientation préférentielle. Remarquons que sous cette rubrique, on peut classer aussi bien des poudres cristallines que les corps mal cristallisés ou totalement amorphes. La différenciation ne se fait qu'au niveau de la fonction de distribution suivant qu'il existe ou non un ordre à grande distance, à l'échelle des longueurs d'onde X.

Nous nous intéresserons uniquement au cas des liquides. Nous considérons d'abord le cas où la particule diffusante a elle-même la symétrie sphérique ; nous considérerons ensuite le cas où la particule de forme quelconque peut prendre toutes les orientations possibles.

1) - Distribution radiale d'atomes :

Dans l'expression (2.7.1)

$$\overline{F^2(\vec{s})} = \overline{F(\vec{s})}^2 = F^2(s)$$

Donc :

$$\overline{I_n(\vec{S})} = \frac{\overline{I(\vec{S})}}{N} = F^2(s) \cdot \overline{Z(s)} \quad (2.7.2)$$

La fonction de distribution ne dépend que du module du vecteur r , nous la noterons : $z_r(r)$; c'est une distribution radiale d'atomes ponctuels.

La transformée de Fourier $Z(S)$ de $z(r)$ ne dépend que du module de S :

$$Z_r(s) = \frac{I_n(s)}{F^2(s)}$$

Les fonctions $z_r(r)$ et $Z_r(S)$ sont liées par une relation analogue à celle qui relie la densité électronique et le facteur de diffusion de l'atome (2.6.1).

$$z_r(r) = \int Z_r(s) 4\pi s^2 \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} ds \quad (2.8.1)$$

On peut faire subir à cette expression deux modifications successives :

1) - Le pic initial de $z_r(r)$ soit $z_o(r) = \delta(r)$ est trivial ; c'est la transformée de Fourier de $Z_m(S) = 1$. Pour éliminer le pic $z_o(r)$, il suffit de remplacer $Z_r(S)$ par $Z_r(S) - 1$.

$$Z_r(s) - 1 = \frac{I_n(s) - F^2(s)}{F^2(s)}$$

2) - La relation précédente nécessite la connaissance de $I(S)$ au voisinage de $S = 0$ et pour $S = 0$, donc la connaissance de l'intensité diffusée dans la direction du faisceau direct, difficilement accessible par l'expérience. Il est préférable d'éliminer le maximum initial de $I(S)$ en utilisant l'intensité sous la forme :

$$I'_n(S) = I_n(S) - I_0$$

Il suffit de remarquer que retrancher I_0 à $I_n(S)$, c'est retrancher $Z_0(S)$ maximum central de $Z(S)$ dont la transformée de Fourier est $z_m = 1/v$ (v est le volume moyen offert à une particule) (1.19) .

$$Z_r(s) - 1 - Z_0(s) = \frac{I'_n(s) - F^2(s)}{F^2(s)} = i(s)$$

$$Z_r(r) - Z_0(r) - z_m(r) = \int \left[Z_r(s) - 1 - Z_0(s) \right] 4\pi s^2 \frac{\sin 2\pi s r}{2\pi s r} ds \quad (2.8.2)$$

Le premier membre de l'égalité précédente n'est autre que $z'(r)$, partie oscillante de la fonction de répartition du liquide (2.3.2).

En multipliant chaque membre par $4\pi r^2$, on peut écrire la relation précédente sous la forme :

$$4\pi r^2 z'(r) = 8\pi r \int s i(s) \sin 2\pi s r ds \quad (2.9)$$

Si $z_r(r)$ est la densité des atomes à la distance r de l'atome origine.

z_m la densité moyenne.

$4\pi r^2 z_r(r) dr$ est le nombre d'atomes entre deux sphères de rayons r et $r + dr$.

Par définition (2.1) : $P(r) = \frac{z_r(r)}{z_m} \quad z_m = \frac{1}{v} \quad (1.19)$

$$z'(r) = \frac{1}{v} \left[P(r) - 1 \right] = z_m \left[\frac{z_r(r)}{z_m} - 1 \right] = z_r(r) - z_m$$

Finalement, on obtient la relation classique :

$$4\pi r^2 z_r(r) = 4\pi r^2 z_m + 8\pi r \int_0^\infty i(s) \sin 2\pi s r ds \quad (2.10)$$

relation qui permet de calculer une distribution radiale d'atomes à partir de la fonction $i(S)$ qu'on peut atteindre à partir de l'intensité expérimentale.

2) - Milieu composé de particules identiques, centrées qui peuvent prendre toutes les orientations avec la même probabilité.

Distribution radiale des centres des molécules.

La relation (2.7.1) permet d'atteindre la fonction interférence, si on mesure l'intensité moyenne, et si on calcule $\overline{F^2}(S)$ et $\overline{F}^2(S)$ (2.5.1 et 2). Le milieu a la symétrie sphérique.

$$Z_r(s) - 1 = \frac{I_n(s) - \overline{F^2}(s)}{\overline{F^2}(s)}$$

Si on retranche le pic central de la fonction intensité, on peut définir la fonction $i(S)$:

$$i(s) = Z_r(s) - Z_o(s) - 1 = \frac{I'_n(s) - \overline{F^2}(s)}{\overline{F^2}(s)}$$

avec :

$$I'_n(S) = I_n(S) - I_o$$

L'application de la transformation de Fourier de $i(S)$, pour la symétrie sphérique du milieu conduit à la relation :

$$4\pi r^2 z_{rM}(r) = 4\pi r^2 z_{mM} + 8\pi r \int si(s) \sin 2\pi s r ds \quad (2.11)$$

z_{mM} désigne un nombre moyen de molécules par unité de volume.

Les conditions de validité de la distribution radiale de centres de molécules (ou distribution radiale moléculaire) sont celles qui permettent d'écrire la relation (2.7.1) qui donne l'expression de l'intensité observable, diffusion centrale exclue, pour des particules centrées.

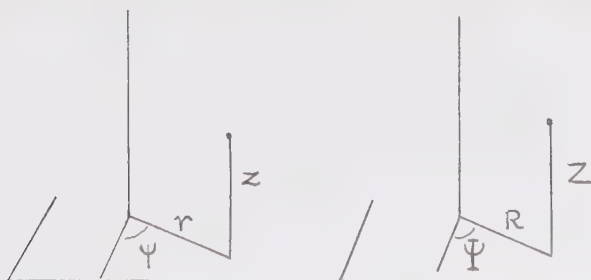
La molécule doit être suffisamment proche de la symétrie sphérique pour qu'on puisse admettre l'indépendance des orientations des molécules voisines.

Cette condition, toujours vérifiée pour des molécules sphériques, ne le sera plus dès que la forme de la molécule s'éloignera trop de cette symétrie tout au moins aux distances interparticulaires faibles.

Le calcul des fonctions de distribution de centre de molécules, ne pourra donc s'appliquer lorsque le milieu est constitué de molécules de forme très anisotrope. Pour un tel milieu, on pourra, si l'intensité diffusée a la symétrie sphérique, calculer des distributions radiales d'atomes, mais ces fonctions contiendront à la fois les distances intramoléculaires et les distances intermoléculaires, et seront de ce fait, d'interprétation délicate.

On voit donc l'intérêt que va présenter un milieu comme le milieu nématique, dans lequel les molécules de forme très anisotrope, se disposent spontanément parallèles les unes aux autres. Si le parallélisme des molécules se maintient statistiquement dans tout le milieu, le milieu aura la symétrie cylindrique ; la direction de la molécule sera fixée ; seule la rotation de la molécule autour d'un axe confondu avec la direction d'allongement va intervenir dans le calcul des intensités moyennes.

6-LE MILIEU A SYMETRIE CYLINDRIQUE



Dans l'étude d'un milieu cylindrique, il est préférable d'introduire des coordonnées cylindriques r, ψ, z pour l'espace réel R, Ψ, Z pour l'espace réciproque.

L'expression de la densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{s}) \exp(-2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (1.8.2)$$

s'écrit :

$$\rho(r, \psi, z) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(R, \Psi, Z) \exp[-2i\pi(Rr \cos(\psi - \Psi) + zZ)] R dR d\Psi dZ$$

La projection de cette densité sur le plan $z = 0$, sera :

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} F(R, \Psi, 0) \exp[-2i\pi Rr \cos(\psi - \Psi)] R dR d\Psi$$

Dans le cas d'un milieu à symétrie cylindrique (ρ n'est pas fonction de ψ), ρ va s'écrire :

$$\rho(r) = \int F(R) \left[\int_0^{2\pi} \exp(-2i\pi Rr \cos \psi) d\psi \right] R dR$$

$\psi = \psi - \Psi$

$$\rho(r) = 2\pi \int_0^\infty F(R) J_0(2\pi Rr) R dR \quad (2.12.1)$$

J_0 désigne la fonction de Bessel d'ordre zéro.

La densité électronique en projection sur le plan équatorial et l'amplitude diffusée dans la section équatoriale de l'espace réciproque sont reliées par une intégrale de Fourier-Bessel jouissant des propriétés de réciprocité des intégrales de Fourier.

La transformation inverse s'écrit :

$$F(R) = 2\pi \int_0^\infty \rho(r) J_0(2\pi Rr) r dr \quad (2.12.2)$$

On peut établir les relations de réciprocité analogues entre

$Q(r)$ et $I(R)$, $z(r)$ et $Z(R)$.

La fonction $J_0(2\pi Rr)$ joue pour le milieu à symétrie cylindrique le rôle que joue la fonction $\frac{\sin(2\pi Sr)}{2\pi Sr}$ pour le milieu à symétrie sphérique.

1 - Diffusion équatoriale d'une molécule qui peut prendre toutes les orientations autour de son axe avec la même probabilité

(libre rotation statistique).

Nous supposerons la molécule constituée d'une seule sorte d'atomes. Chaque atome est repéré par un vecteur $\vec{r}_j$ (r_j , ψ , z).

Le vecteur diffusion est dans le plan équatorial de l'espace réciproque de la molécule : $\vec{R}(R, \Psi)$.

Le facteur de structure de la molécule s'écrit :

$$F(R) = \sum_{j=1}^n f_j(R) e^{2i\pi \vec{R} \vec{r}_j} = \sum_{j=1}^n f_j(R) e^{2i\pi R r_j \cos(\psi - \Psi)}$$

Ce facteur de structure ne sera réel que si la molécule est centrée en projection et s'écrit :

$$F(R) = \sum f_j(R) \cos \left[2\pi R r_j \cos(\psi - \Psi) \right]$$

Le facteur de structure moyen de la molécule, qu'on obtient en prenant la moyenne de l'expression précédente pour un tour complet de la molécule autour de son axe a pour expres-

sion :

$$\begin{aligned}\overline{F(R)} &= \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\pi} \int_{\Psi}^{\Psi+2\pi} f_j(R) \cos\left[2\pi R r_j \cos(\Psi - \Psi)\right] d\Psi \\ &= \sum_{j=1}^n f_j(R) J_0(2\pi R r_j)\end{aligned}\quad (2.13)$$

On obtient l'expression de la moyenne du carré du facteur de structure en écrivant :

$$\begin{aligned}\overline{F^2(R)} &= \overline{F(R) \cdot F^*(R)} = \sum_{j=1}^n f_j(R) + 2 \sum_{j>k} f_j f_k \cos(2\pi \vec{R} \cdot \vec{r}_{jk}) \\ \overline{F^2(R)} &= \sum f_j^2(R) + \sum_{j \neq k} f_j f_k J_0(2\pi R r_{jk})\end{aligned}\quad (2.14)$$

2 - Diffusion par un milieu à symétrie cylindrique

On peut écrire l'expression de l'intensité équatoriale moyenne (2.7.1) sous la forme :

$$\overline{I_n(\vec{R}, 0)} = \overline{F^2(\vec{R})} + \overline{F^2(\vec{R})} \left[\overline{Z(\vec{R})} - 1 \right] \quad (2.15)$$

$\overline{Z(\vec{R})}$ désigne la fonction interférence moyennée en tenant compte de la symétrie cylindrique du milieu ; nous la noterons $Z_c(R)$.

2-1 - Les distributions cylindriques d'atomes

Dans le cas, où l'on choisit l'atome, comme élément diffusant, la relation (2.15) s'écrit :

$$I_n(R,0) = f^2(R) \cdot Z_c(R) \quad (2.16)$$

La fonction de distribution cylindrique d'atomes s'obtient en appliquant la transformation de Fourier Bessel :

$$Z_c(r) = 2\pi \int_0^{\infty} Z_c(R) J_0(2\pi Rr) R dR \quad (2.17)$$

On peut modifier la fonction $Z_c(R)$, comme nous l'avons fait pour les distributions radiales, en éliminant le pic central de l'intensité et en retranchant Z_{moyen} . On définit ainsi la fonction $i(R)$ telle que :

$$i(R) = Z_c(R) - 1 - Z_m = \frac{I'_n(R) - f^2(R)}{f^2(R)} \quad (2.18)$$

On obtient la relation :

$$2\pi r Z_c(r) = 2\pi r Z_m + 4\pi^2 r \int_0^{\infty} i(R) J_0(2\pi Rr) R dR \quad (2.19)$$

La connaissance de $i(R)$, fonction qu'on peut déterminer à partir de la mesure de l'intensité équatoriale expérimentale, permet de calculer une distribution cylindrique d'atomes, en projection sur le plan équatorial de l'espace objet.

2-2 - Les distributions cylindriques d'axes de molécules

La transformation de Fourier-Bessel appliquée à :

$$i(R) = Z_c(R) - 1 = \frac{I_n(R, 0) - \overline{F^2(R)}}{\overline{F^2(R)}} \quad (2.20)$$

permet d'obtenir une distribution cylindrique d'axes de molécules. Un calcul analogue à celui que nous avons effectué pour les distributions de centres de molécules dans le cas des milieux à symétrie sphérique, conduit à la relation :

$$2\pi r z_{cM}(r) = 2\pi r z_{mM} + 4\pi^2 r \int_0^\infty i(R) J_0(2\pi R r) R dR \quad (2.21)$$

z_{mM} désigne un nombre moyen d'axes de molécules en projection sur le plan équatorial.

Cette relation ne sera valable que si les orientations en azimuth de deux molécules voisines sont indépendantes ; donc si les molécules ne s'éloignent pas trop elles mêmes de la symétrie cylindrique.

Remarque 1 :

Nous avons utilisé jusqu'ici le vecteur diffusion S de module $S = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, tel qu'on l'utilise habituellement en cristallographie.

Les chercheurs qui travaillent sur l'état liquide, utilisent plutôt le vecteur $\vec{s}$ de module $s = 2\pi S = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$.

Les expressions des différentes distributions s'écrivent alors :

Distribution radiale d'atomes :

$$4\pi r^2 z_r(r) = 4\pi r^2 z_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin sr ds \quad (2.22)$$

Distribution radiale de centres de molécules :

$$4\pi r^2 z_{rM}(r) = 4\pi r^2 z_{mM} + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin sr ds \quad (2.23)$$

Distribution cylindrique d'atomes :

$$2\pi r z_c(r) = 2\pi r z_m + r \int_0^\infty i(s) J_0(sr) s ds \quad (2.24)$$

Distribution cylindrique d'axes de molécules :

$$2\pi r z_{cM}(r) = 2\pi r z_{mM} + r \int_0^\infty i(s) J_0(sr) s ds \quad (2.25)$$

Remarque 2 :

La densité électronique $\rho_3(r)$, pour une distribution qui a la symétrie sphérique autour de l'origine, est reliée au facteur de diffusion par la relation :

$$\rho_3(r) = \int_0^\infty 4\pi s^2 f(s) \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} ds$$

qui exprime que $\rho_3(r)$ est la transformée de Fourier de $f(S)$; c'est la transformation inverse de l'expression (2.6.2).

La densité électronique en projection sur le plan équatorial, pour un milieu à symétrie cylindrique est :

$$\rho_2(r) = \int_0^{\infty} 2\pi s f(s) J_0(2\pi sr) ds$$

On peut aussi introduire une projection sur une direction donnée z .

$$\rho_1(r) = \int_0^{\infty} 2 f(s) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{z} ds \quad (2.26)$$

Lors de l'étude d'un milieu à symétrie cylindrique cette projection sur l'axe peut renseigner sur la structure du milieu. Nous verrons une application de cette projection dans l'étude du milieu nématique ; la distribution linéaire d'atomes.

-o-o-o-o-o-

Chapitre III

LES EFFETS DE DIFFRACTION

- 1 - INTRODUCTION D'UNE VALEUR FINIE COMME BORNE SUPERIEURE DE L'INTEGRALE DE FOURIER
- 2 - INFLUENCE DE LA LIMITATION DE L'ESPACE RECIPROQUE SUR LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION
 - 1) - *Distribution radiale*
 - 2) - *Distribution linéaire*
 - 3) - *Position des pics de diffraction*
- 3 - LES DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES. ETUDE DE LA FONCTION QUI DONNE LA POSITION DES PICS SECONDAIRES DE DIFFRACTION
- 4 - REMARQUE SUR LA POSITION DU PREMIER MAXIMUM DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION
 - 1) - *Calcul d'une transformée de Fourier sinus*
 - 2) - *Calcul d'une transformée de Fourier cosinus*
 - 3) - *Calcul d'une transformée de Fourier-Bessel*

CONCLUSION

1-INTRODUCTION D'UNE VALEUR FINIE COMME BORNE SUPERIEURE DE L'INTEGRALE DE FOURIER

Dans le calcul pratique des fonctions de distributions, on doit introduire comme borne supérieure de l'intégrale de Fourier, la plus grande valeur de S pour laquelle on peut obtenir expérimentalement $i(S)$.

Les effets qui en résultent sur les fonctions de distribution sont connus sous le nom d'effets de diffraction à cause de la grande analogie qu'ils présentent avec les phénomènes de diffraction de la lumière par des ouvertures circulaires ou rectangulaires (1).

Considérons les trois intégrales intervenant dans le calcul des différentes fonctions de distribution (2.26) (2.24) (2.22) :

$$\tau_1(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} i(s) \cos sr \, ds \quad (3.1)$$

$$\tau_2(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} s i(s) J_0(sr) \, ds \quad (3.2)$$

$$\tau_3(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} s^2 i(s) \frac{\sin sr}{sr} \, ds \quad (3.3)$$

Supposons la fonction $i(S) = 1$, constante dans tout l'espace réciproque ; les transformées de Fourier en sinus et cosinus doivent dans ce cas particulier se limiter à un pic discret à l'origine.

Si on introduit :

$$S_M = \frac{4\pi \sin \theta_M}{\lambda}$$

borne supérieure de l'intégrale, on obtient :

$$\begin{aligned} \tau_3(r) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{S_M} s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{S_M} s \sin sr ds \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{\sin S_M r - r S_M \cos S_M r}{r^3} \end{aligned}$$

Soit en posant : $S_M r = X$

$$\tau_3(r) = \frac{S_M^2}{2\pi^2} \cdot \frac{\sin X - X \cos X}{X^3} \quad (3.4)$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \tau_1(r) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{S_M} \cos sr ds = \frac{1}{\pi} \frac{\sin S_M r}{r} = \frac{S_M}{\pi} \cdot \frac{\sin S_M r}{S_M r} \\ &= \frac{S_M}{\pi} \cdot \frac{\sin X}{X} \end{aligned} \quad (3.5)$$

et en utilisant la formule de récurrence :

$$\int J_m(u) \cdot u^{m+1} du = u^{m+1} J_{m+1}(u)$$

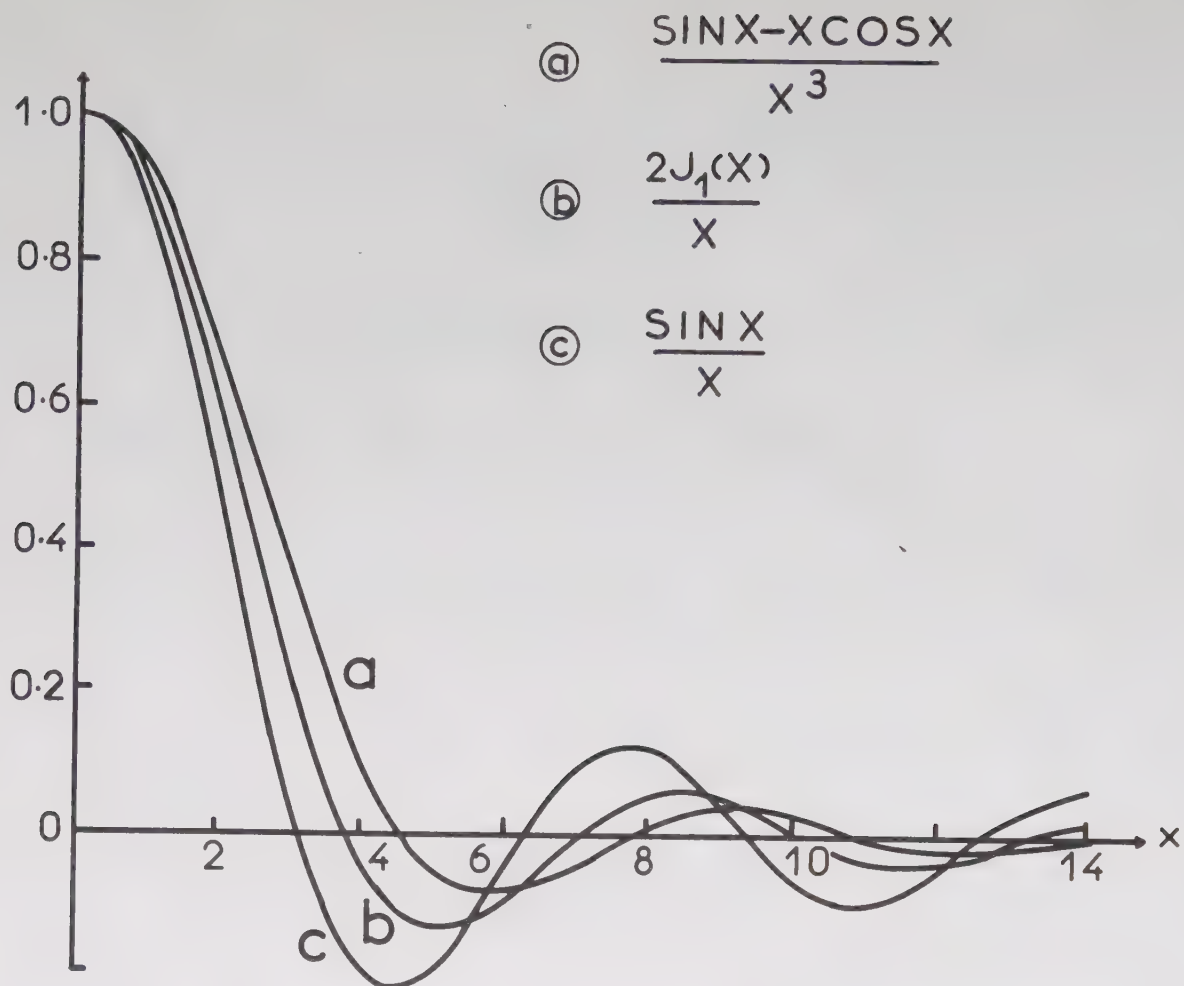


FIG.1 LES TRANSFORMEES DE FOURIER DES FONCTIONS DE FORME

(a) la sphere (b) le cercle (c) le creneau

$$\tau_2(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{S_M} s J_0(sr) ds = \frac{1}{2\pi r^2} \int_0^{S_M} sr J_0(sr) d(sr)$$

$$\tau_2(r) = \frac{1}{2\pi r^2} \cdot S_M r \cdot J_1(S_M r) = \frac{S_M^2}{2\pi} \cdot \frac{J_1(X)}{X}$$

Dans tous les cas, le pic à l'origine est entouré par des pics secondaires.

La figure (1) permet de comparer les trois fonctions. Le premier article sur les effets de diffraction est celui de Bragg et West (2) ; il traite de l'apparition de pics "fantomes" dans la représentation d'une structure cristalline par des projections de Fourier ; comme nous l'avons vu, ce sont les positions des maximums secondaires de la fonction $J_1(X)/X$ qui indiquent la position des pics supplémentaires introduits par la limitation de l'espace réciproque.

Le premier maximum secondaire de $J_1(X)/X$ est obtenu pour $X = 8,417$, valeur voisine de $4/3 \times 2\pi = 8,377$, ce qui a autorisé certains auteurs à écrire que si des maximums secondaires apparaissent, ils apparaîtront de part et d'autre du pic vrai à des distances Δr telles que (3) :

$$\Delta r = \frac{4}{3} \cdot \frac{2\pi}{S_M}$$

Dans le cas général, on peut tenir compte de la limitation de l'espace réciproque à $S = S_M$, en multipliant $i(S)$ par une fonction de coupure.

Cette fonction sera une fonction créneau pour le problème à une dimension (τ_1), une fonction de forme d'un cercle pour le cas à deux dimensions (τ_2), et une fonction de forme d'une sphère pour le milieu tridimensionnel (τ_3) (4).

Les transformées de Fourier de chacune de ces fonctions sont successivement :

$$\frac{\sin X}{X} \qquad \frac{J_1(X)}{X} \qquad \frac{\sin X - X \cos X}{X^3}$$

Dans l'espace réel, on doit donc effectuer le produit de convolution de $\tau(r) = \mathcal{F}[i(s)]$ par des fonctions de ce type.

2-INFLUENCE DE LA LIMITATION DE L'ESPACE RECIPROQUE SUR LES FONCTIONS DE DISTRIBUTIONS.

1) - Distribution radiale :

Ce problème a été traité par Sugawara (5). Nous allons décrire succinctement la méthode utilisée parce qu'elle nous permettra de déterminer rigoureusement la position des maxima secondaires dans le calcul des distributions cylindriques.

Considérons la distribution radiale : (2.22)

$$4\pi r^2 z(r) = 4\pi r^2 z_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \text{si}(s) \sin sr \, ds$$

D'après (1.6) on peut décomposer la distribution en une somme de pics de forme gaussienne :

$$4\pi r^2 z(r) = \sum_k z_k(r) \qquad (3.7)$$

où l'expression normalisée de z_K est :

$$z_K(r) = \frac{h_K}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(r-l_K)^2 \cdot h_K^2} \quad (3.8)$$

$h_K/\sqrt{\pi}$ est la hauteur du $K^{\text{ième}}$ pic ; h_K est un paramètre qui traduit les variations de hauteur des pics.

l_K est la distance du $K^{\text{ième}}$ pic à l'origine.

Seul le deuxième terme du second membre de (2.22) est sensible à la limitation de l'espace réciproque.

Le but de ce calcul étant la mise en évidence de l'effet de diffraction sur un pic donné, il suffit de considérer le pic gaussien d'ordre K comme la transformée de Fourier en sinus de la fonction $S i_K(s)$

$$\frac{1}{r} z_K(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} S i_K(s) \sin sr \, ds \quad (3.9)$$

La transformation inverse s'écrit :

$$S i_K(s) = \int_0^{\infty} \frac{1}{r} z_K(r) \sin sr \, dr$$

$$S i_K(s) = \frac{h_K}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-(r-l_K)^2 \cdot h_K^2} \frac{\sin sr}{r} \, dr \quad (3.10)$$

L'application du théorème des résidus, permet de calculer la transformée de Fourier de $e^{-(r-l_K)^2 \cdot h_K^2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h_K^2(r-l_K)^2} \cdot e^{-isr} \, dr = \frac{\sqrt{\pi}}{h_K} e^{-\frac{s^2}{4h_K^2}} e^{-is l_K}$$

En supposant le pic aigu, on peut écrire :

$$\int_0^{\infty} e^{-h_k^2(r-l_k)^2} e^{-isr} dr = \frac{\pi}{h_k} e^{-\frac{s^2}{4h_k^2}} e^{-is l_k}$$

En prenant la partie réelle des deux membres de l'équation précédente, puis en intégrant par rapport à s, entre 0 et s, on obtient finalement :

$$si_k(s) = \frac{h_k}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-h_k^2(r-l_k)^2} \cdot \frac{\sin sr}{r} dr = \int_0^{\infty} e^{-\frac{s^2}{4h_k^2}} \cos sl_k ds$$

ainsi :

$$si_k(s) = \int_0^s e^{-\frac{s^2}{4h_k^2}} \cos sl_k ds \# e^{-\frac{s^2}{4h_k^2}} \frac{\sin sl_k}{l_k} \quad (3.11)$$

En supposant que : $4h_k^2 \gg s^2$

$$z_k(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} si_k(s) \sin s r ds \sim \frac{r}{\pi l_k} \int_0^{\infty} e^{-\frac{s^2}{4h_k^2}} [\cos s(r-l_k) - \cos s(r+l_k)] ds$$

On doit maintenant mettre en évidence, la limitation en S de la mesure ; en intégrant et en introduisant S_M , borne supérieure de l'intégrale, on obtient finalement :

$$z_k(r) \sim \frac{r}{\pi l_k} e^{-\frac{S_M^2}{4h_k^2}} \left[\frac{\sin S_M(r-l_k)}{r-l_k} - \frac{\sin S_M(r+l_k)}{r+l_k} \right] \quad (3.12)$$

Remarque :

Le calcul de Sugawara que nous venons d'exposer, est basé sur l'hypothèse physiquement acceptable que les pics sont très aigus (h_k grand).

Cette approximation nous a conduit à remplacer la fonction gaussienne par une fonction de Dirac :

$$z_k(r) = \delta(r - l_k) \quad (3.13)$$

où $\delta(r - l_k)$ est par définition, la limite lorsque h_k tend vers l'infini de la fonction :

$$\frac{h_k}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(r - l_k)^2}{h_k^2}}$$

$\delta(r - l_k)$ représente donc la limite d'une fonction qui ne prend de valeur notable que dans une petite région entourant le point l_k , où elle présente un maximum positif, très élevé, et dont l'intégrale dans tout l'espace reste constamment égale à 1.

Le calcul est alors le suivant ; d'après (3.10) et (3.13) :

$$s i_k(s) = \int_0^{\infty} \delta(r - l_k) \frac{\sin sr}{r} dr = \frac{\sin s l_k}{l_k}$$

Donc :

$$z_k(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s i_k(s) \sin sr ds = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin s l_k}{l_k} \sin sr ds$$

En intégrant l'expression précédente, après introduction de S_M , borne supérieure de l'intégrale, on obtient :

$$z_k(r) = \frac{r}{\pi l_k} \left[\frac{\sin S_M(r-l_k)}{r-l_k} - \frac{\sin S_M(r+l_k)}{r+l_k} \right] \quad (3.14)$$

qui est l'expression (3.12) au facteur $e^{-\frac{S_M^2}{4h_k^2}}$ près.

Pour simplifier la suite de l'exposé, nous utiliserons donc la "fonction" de Dirac ; nous avons vérifié dans les différents cas, que le calcul avec les fonctions gaussiennes conduit au même résultat au facteur $\exp(-S_M^2/4h_k^2)$ près.

2) - Distribution linéaire :

D'après (3.1) :

$$i_k(s) = 2 \int_0^\infty \delta(r-l_k) \cos sr \, ds = 2 \cos sl_k \quad (3.15)$$

$$z_k(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty i_k(s) \cos sr \, ds = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \cos sl_k \cdot \cos sr \, ds$$

En introduisant la borne supérieure S_M et en intégrant :

$$z_k(r) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\sin S_M(r-l_k)}{r-l_k} + \frac{\sin S_M(r+l_k)}{r+l_k} \right] \quad (3.16.1)$$

Le résultat pour un pic gaussien est d'après la remarque précédente :

$$z_k(r) = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{S_M^2}{4h_k^2}} \left[\frac{\sin S_M(r-l_k)}{r-l_k} + \frac{\sin S_M(r+l_k)}{r+l_k} \right] \quad (3.16.2)$$

3) - Position des pics de diffraction :

(Distribution linéaire et distribution radiale).

En introduisant la fonction : $\delta(A, X) = \frac{\sin AX}{X}$
qui tend vers $\delta(X)$ lorsque A tend vers ∞ , les expressions de z_k s'écrivent respectivement :

Distribution linéaire :

$$z_k(r) = \frac{1}{\pi} \left[\delta(s_M, r - l_k) + \delta(s_M, r + l_k) \right] \quad (3.17)$$

Distribution radiale :

$$z_k(r) = \frac{r}{\pi l_k} \left[\delta(s_M, r - l_k) - \delta(s_M, r + l_k) \right] \quad (3.18)$$

Lorsque S_M tend vers l'infini, on trouve un pic et un seul pour $r = \pm l_k$.

Les crochets des expressions précédentes représentent alors deux fonctions de Dirac, symétriques par rapport à l'axe des ordonnées (3.17) et par rapport à l'origine (3.18). Le calcul des fonctions de distribution ne fait intervenir que les valeurs positives de r ; il suffit donc d'étudier le terme $(s_M, r - l_k)$.

La position des pics secondaires est donnée par les solutions de l'équation :

$$\tan s_M(r - l_k) = s_M(r - l_k)$$

qui sont :

$$\begin{aligned} S_M(r - l_k) &= 0,985 \cdot \frac{5\pi}{2} \\ &= 0,994 \cdot \frac{9\pi}{2} \end{aligned}$$

- - - - -

Les premiers pics de diffraction dus à la limitation de l'espace réciproque apparaissent de part et d'autre du pic principal, leur position est donnée par :

$$r \sim l_k \pm \frac{5}{4} \cdot \frac{2\pi}{S_M}$$

3-LES DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES

Ecrivons l'équation (2.19) :

$$2\pi r z(r) = 2\pi r z_m + 4\pi^2 r \int_0^\infty R i(R) J_0(2\pi R r) dR$$

par analogie avec (3.7) :

$$2\pi r z(r) = \sum_k z_k(r)$$

Etudions l'effet de diffraction sur le k^{ième} pic

$$z_k(r) = 4\pi^2 r \int_0^\infty R i_k(R) J_0(2\pi R r) dR$$

Cette équation écrite sous la forme :

$$\frac{1}{2\pi r} \cdot z_k(r) = 2\pi \int_0^{\infty} R i_k(R) J_0(2\pi Rr) dR$$

fait apparaître la transformée de Fourier-Bessel de $i_k(R)$. La transformée inverse s'écrit :

$$\begin{aligned} i_k(R) &= 2\pi \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi r} z_k(r) J_0(2\pi Rr) r dr \\ i_k(R) &= \int_0^{\infty} z_k(r) J_0(2\pi Rr) dr \end{aligned} \quad (3.21)$$

Posons d'après (3.13)

$$z_k(r) = \delta(r - l_k)$$

$$i_k(R) = \int_0^{\infty} \delta(r - l_k) \cdot J_0(2\pi Rr) dr = J_0(2\pi R l_k)$$

On en déduit l'expression de $z_k(r)$:

$$z_k(r) = 4\pi^2 r \int_0^{\infty} J_0(2\pi R l_k) \cdot J_0(2\pi Rr) R dR$$

Cette intégrale est classique (voir Sneddon) (6).

Appelons R_M la borne supérieure :

1) ... $r \neq l_k$:

$$z_k(r) = \left\{ \frac{2\pi R}{r^2 - l_k^2} \left[l_k J_0(2\pi R r) J'_0(2\pi R l_k) - r J_0(2\pi R l_k) J'_0(2\pi R r) \right] \right\}_{0}^{R_M}$$

J'_0 est la dérivée de J_0 par rapport à R .

Utilisons la propriété :

$$J'_0(\alpha x) = -\alpha J_1(\alpha x)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre.

On obtient finalement :

$$z_k(r) = \frac{4\pi^2 R_M r}{r^2 - l_k^2} \left[r^2 J_0(2\pi R_M l_k) J_1(2\pi R_M r) - l_k^2 J_0(2\pi R_M r) J_1(2\pi R_M l_k) \right]$$

Introduisons $S_M = 2\pi R_M$:

$$z_k(r) = \frac{2\pi S_M r}{r^2 - l_k^2} \left[r^2 J_0(S_M l_k) J_1(S_M r) - l_k^2 J_1(S_M l_k) J_0(S_M r) \right] \quad (3.23)$$

2) ... $r = l_k$:

L'expression de z_k s'écrit :

$$z_k = \frac{S_M^2 \cdot l_k}{2} \left\{ 4\pi^2 l_k^2 [J_1(S_M l_k)]^2 + 1 \right\} J_0(S_M l_k) \quad (3.24)$$

La valeur de z_k pour $r = l_k$ donne la hauteur du pic.

Le calcul effectué pour une distribution représentée par une somme de gaussienne conduit au même résultat, pondéré par le facteur multiplicatif :

$$e^{-s_M^2 / 4 l_k^2}$$

Position des pics de diffraction :

On doit d'abord étudier l'expression :

$$D(r) = r^2 J_0(s_M l_k) J_1(s_M r) - l_k^2 J_1(s_M l_k) J_0(s_M r) \quad (3.25)$$

$J_0(s_M l_k)$ et $J_1(s_M l_k)$ sont des constantes pour un pic donné lorsque s_M est fixé.

L'étude de l'expression précédente ne peut être faite, à cause de sa complexité par l'étude de ses dérivées successives. On peut, en premier lieu, examiner cette fonction dans certains cas particuliers.

$$1) - J_0(s_M l_k) = 0 :$$

La fonction se réduit à :

$$- l_k^2 J_1(s_M l_k) J_0(s_M r)$$

$J_1(s_M l_k)$ est une constante non nulle.

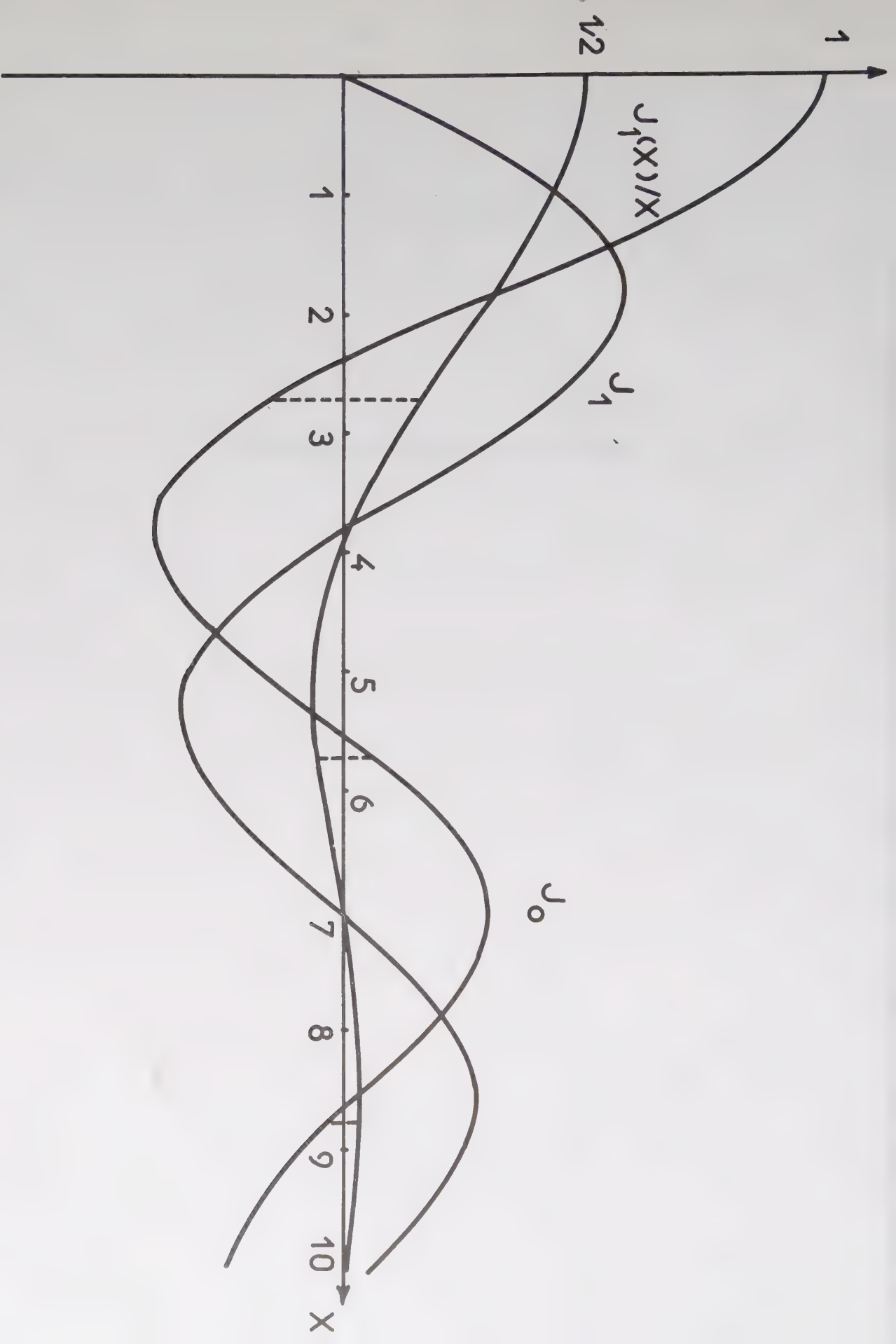


FIG. 2 LES FONCTIONS $J_0(x)$, $J_1(x)$, $J_1(x)/x$

$$- \text{ Si } J_1(S_M l_k) < 0$$

Les extrémums sont ceux de $J_0(S_M r)$ donc tels que $J_1(S_M r) = 0$. Les valeurs de $S_M r$ qui annulent J_1 donnent la suite des extrémums de J_0 .

Les maximums sont obtenus pour la suite des valeurs telles que Sr soit égal à un des zéros impairs de J_1 ; les minimums lorsque Sr est égal à un des zéros pairs de J_1 (Cf tableau 1).

$$- \text{ Si } J_1(S_M l_k) > 0$$

Les maximums sont obtenus pour la suite des zéros pairs de J_1 . Les minimums sont obtenus pour la suite des zéros impairs de J_1 .

$$2) - J_1(S_M l_k) = 0 :$$

La fonction $D(r)$ se réduit à :

$$r^2 J_0(S_M l_k) J_1(S_M r)$$

Les extrémums sont ceux de $r^2 J_1(S_M r)$ donc tels que :

$$S_M J_0(S_M r) + \frac{1}{r} J_1(S_M r) = 0$$

La relation :

$$J_0(S_M r) = - \frac{J_1(S_M r)}{S_M r}$$

est vérifiée pour les zéros de $J_0(S_M r)$ dès que $S_M r$ est assez grand (voir figure 2).

$$\dots J_0(S_M l_k) > 0$$

Les maximums sont obtenus lorsque $S_M r$ est égal à un zéro impair de J_0 . Les minimums lorsque $S_M r$ est égal à l'un des zéros pairs de J_0 .

$$\dots J_0(S_M l_k) < 0$$

Les maximums sont obtenus lorsque $S_M r$ est égal à l'un des zéro pairs de J_0 . Les minimums lorsque $S_M r$ est égal à l'un des zéros impairs de J_1 .

3) - Cas général :

Les extrémums vont se situer à des distances r telles que $r_0 < r < r_1$, r_0 et r_1 étant tels que :

$$J_0(S_M r_0) = 0$$

$$J_1(S_M r_1) = 0$$

Nous avons calculé point par point la fonction $D(r)$ pour un pic de la courbe de distribution à $r = l_k = 4,65$ dans les deux cas.

1er exemple :

$S_M = 8,28 \text{ \AA}^{-1}$; dans ce cas $J_0(S_M l_k) = 0,085$ et $J_1(S_M l_k) = 0,095$.

La fonction :

$$D(r) = r^2 J_0(s_M l_k) J_1(s_M r) - l_k^2 J_1(s_M l_k) J_0(s_M r)$$

est représentée sur la figure (3).

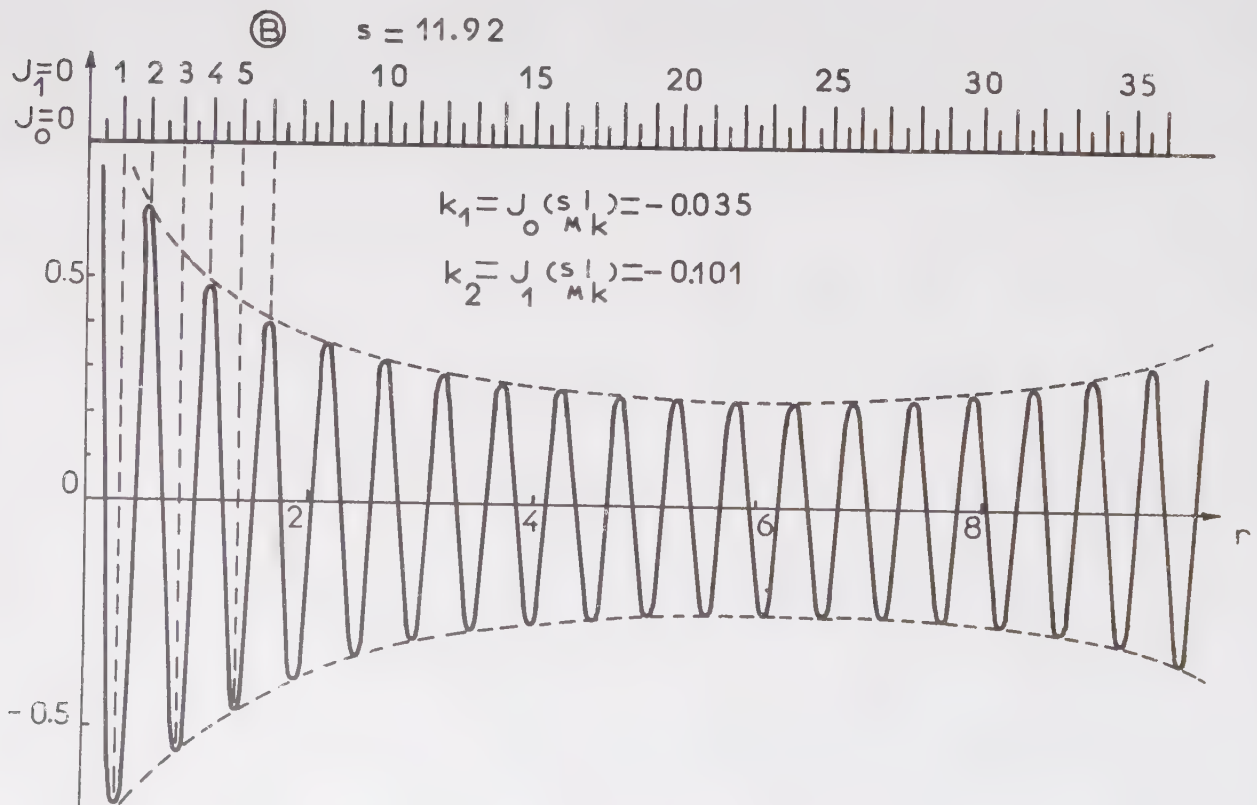
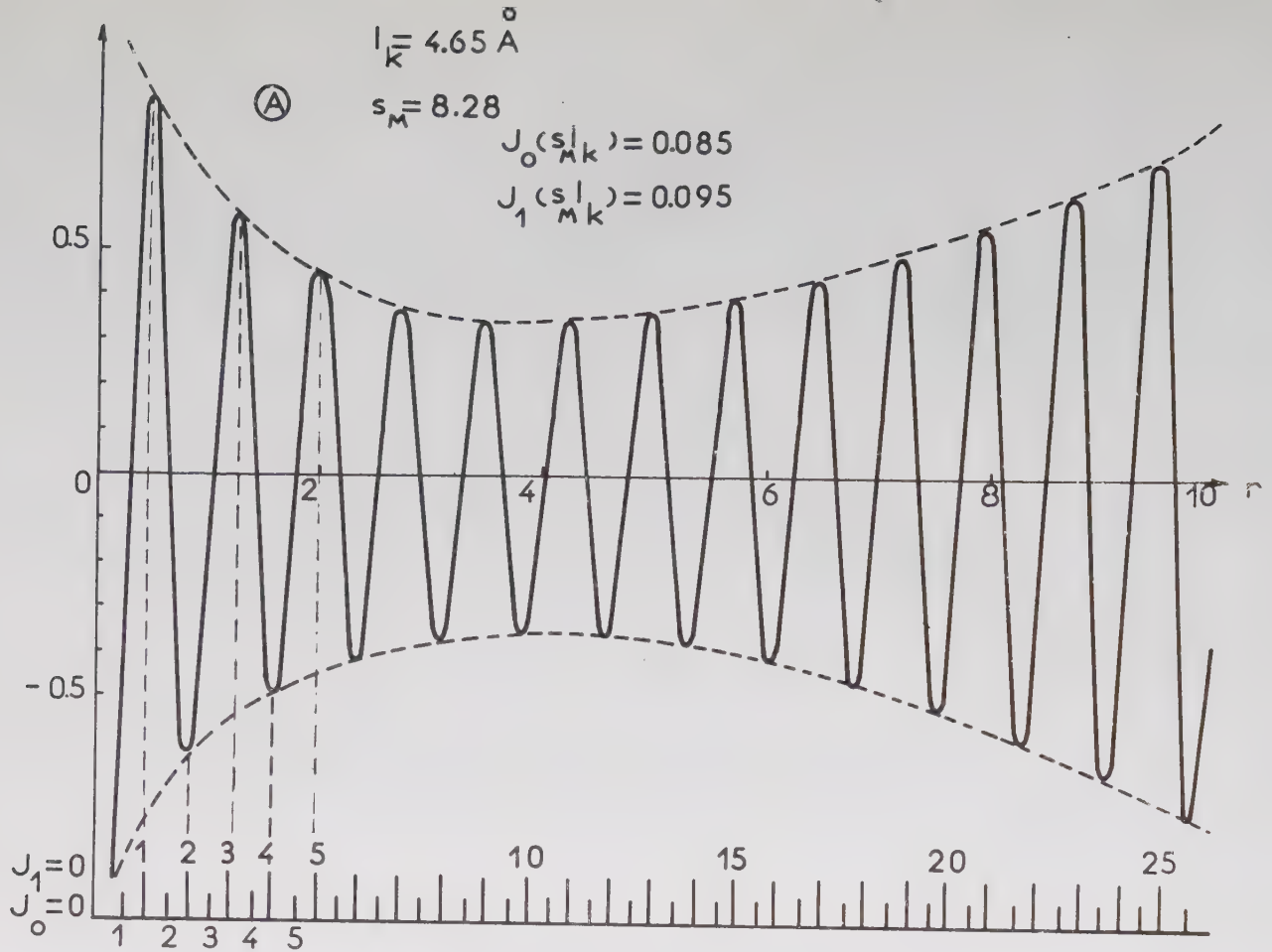


FIG. 3 LA FONCTION $D(r) = r^2 k_1 J_1(s r) - r^2 k_2 J_0(s r)$

Maximums de la fonction obtenus sur le graphique.

0,45 ; 1,25 ; 1,95 ; 2,7 ; 3,45 ; 4,2 ;
4,95 ; 5,7 ; 6,4 ; 7,2 ; 7,9 ; 8,7 ; 9,65

Suite des valeurs de r telles que $J_1(S_M r) = 0$ (suite des zéros impairs).

0,46 ; 1,22 ; 1,98 ; 2,74 ; 3,5 ; 4,26 ;
5,02 ; 5,78 ; 6,54 ; 7,3 ; 8,06 ; 8,82 ; 9,57

La suite des zéros de J_1 correspondant aux maximums de J_0 donne dans ce cas particulier, une bonne approximation de la position des maximums de $D(r)$.

Position des pics secondaires de la fonction complète:

La hauteur du pic principal est donnée par la valeur de $z_k(r)$ pour $r = l_k$.

L'expression :

$$z_k(r) = \frac{2\pi S_M r}{r^2 - l_k^2} \cdot D(r) \quad (3.26)$$

change de signe pour $r = l_k$

Les maximums secondaires pour $r > l_k$, sont donnés par les zéros impairs de $J_1(15 ; 17 ; 19 ; 21 ; 23 \dots)$

Les maximums secondaires pour $r < l_k$, sont donnés par les zéros pairs de $J_1(2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 \dots)$ (fig. 4a)

2ème exemple :

$$S = 11,92 ; J_0(S_M l_k) = -0,035 ; J_1(S_M l_k) = -0,101$$

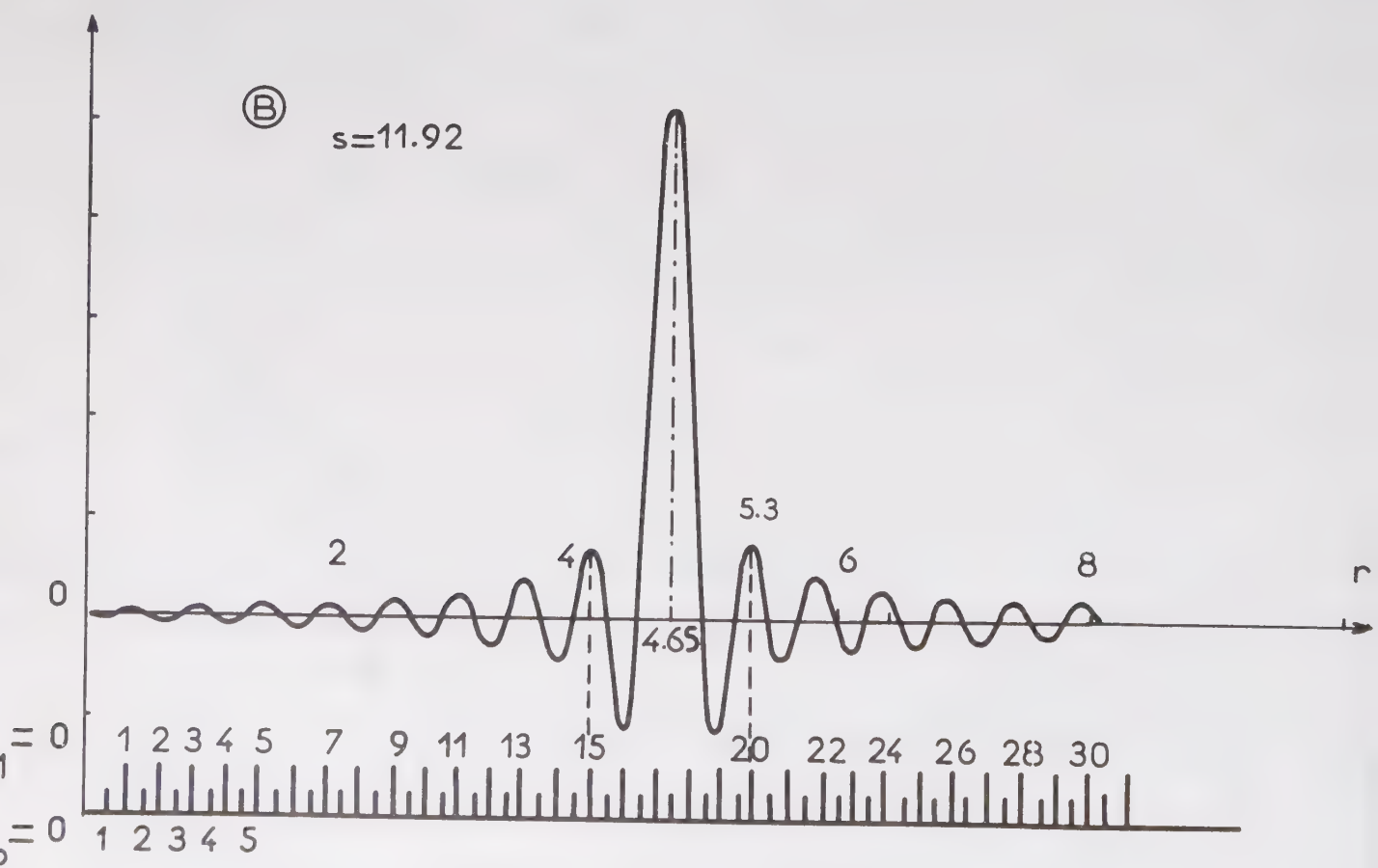
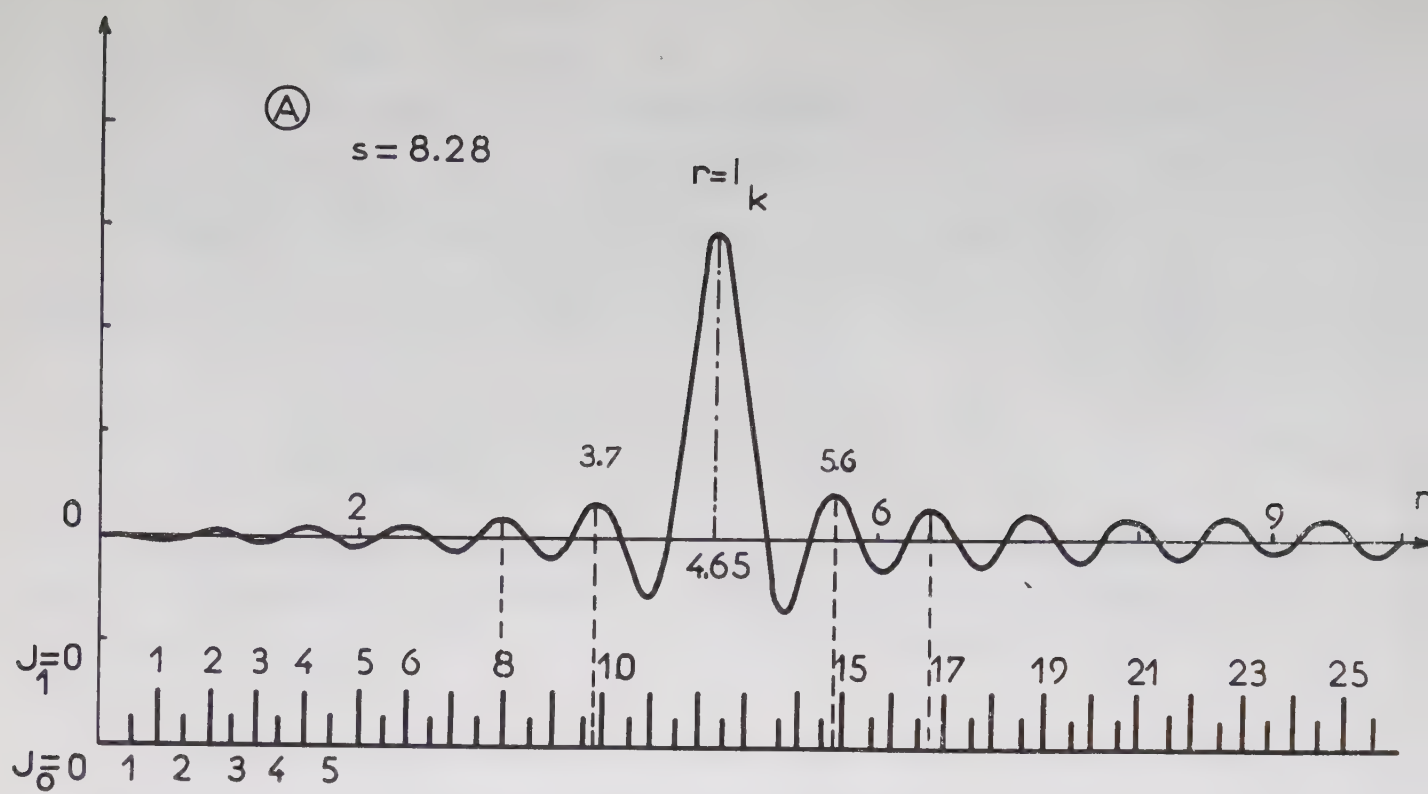


FIG.4 LA FONCTION $2\pi s_m r e^{-\frac{s_m^2}{4h^2 k^2}} \frac{D(r)}{r^2 - l_k^2}$

Maximums de la fonction $D(r)$.

0,58 ; 0,98 ; 1,65 ; 2,2 ; 2,7 ; 3,2 ; 3,75

Suite des valeurs de r telles que $J_1(S_M r) = 0$ (zéros pairs)

0,58 ; 1,1 ; 1,64 ; 2,7 ; 2,7 ; 3,22 ; 3,75

Fonction $z_k(r)$: dans ce cas, les zéros impairs de J_1 donnent la position des maximums secondaires pour $r < l_k$ (1,3 ... 15) (fig. 4b). Pour $r > l_k$ les zéros pairs de J_1 , donnent la position des maximums secondaires (20, 22, 24 ...).

4-REMARQUE SUR LA POSITION DU PREMIER MAXIMUM DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION

Le calcul de la fonction $z_k(r)$ nécessite la connaissance de la position l_k du pic de la fonction de distribution qui n'est pas connue a priori. En effet, on ne peut pas passer d'un point de la fonction $i(s)$ à un point de la fonction de distribution. En toute rigueur, il faut effectuer le calcul complet de la transformation de Fourier, pour connaître la position du centre de gravité des différents pics.

Il existe toutefois un cas particulier intéressant, si la fonction $i(s)$ ne présente qu'un seul pic important et assez aigu ; ce qui est généralement le cas de la fonction $i(s)$ qui permet de calculer les distributions d'atomes. En effet, le diagramme de diffraction d'un liquide présente en général, un seul anneau très important ; cet anneau, dû essentiellement aux interférences entre molécules voisines, est très aigu ; il lui correspond un pic très aigu sur la fonction interférence expérimentale :

$$i(s) = \frac{I_{exp}^n(s) - [f^2(s) + c(s)]}{f^2(s)} \quad (6.1)$$

On peut, en utilisant une approximation déjà signalée (remarque (§ 2) traiter ce pic comme un pic discret en $S = S_p$.

1) - Calcul d'une transformée de Fourier sinus :

Chacun des pics de la fonction $si(s)$ va donner naissance à une oscillation périodique en r de période T_r telle que $ST_r = 2\pi$.

Le premier maximum de la fonction $z(r)$ est obtenu pour $r = \pi/2S$.

Le deuxième pour :
$$r = \frac{\pi}{2S} + \frac{2\pi}{S}$$

On peut s'en rendre compte simplement en employant la "fonction" de Dirac, donc en prenant la transformée de Fourier d'un pic discret à $S = S_p$.

$$\int_0^{\infty} \delta(s-s_p) \sin sr \, ds = \sin s_p r$$

2) - Calcul d'une transformée de Fourier cosinus :

$$\int_0^{\infty} \delta(s-s_p) \cos sr \, ds = \cos s_p r$$

Le premier maximum correspondant à un pic à $S = S_p$ se trouve à $r = 2\pi/S_p$.

3) - Calcul d'une transformée de Fourier-Bessel :

La transformée de Fourier-Bessel d'un pic discret de la fonction $Si(S)$ est :

$$z(r) = \int_0^{\infty} \delta(s-s_p) \cdot J_0(sr) \, ds = J_0(s_p r)$$

On trouvera les extrêums de $z(r)$ en écrivant que $S_p r$ est égal aux valeurs de Sr qui donnent les extrêums de la fonction J_0 de Bessel, donc qui annulent $J_1(S_p r)$ (Cf tableau).

Nous verrons sur des exemples concrets (chapitre V) concernant les distributions cylindriques d'atomes que la transformée de Fourier d'un pic discret donne effectivement avec une bonne approximation, la position du premier pic dû aux distances moyennes entre molécules voisines.

La présence d'un terme de convergence $e^{-S_H^2/4h_k^2}$ dans l'expression de la fonction $z_k(r)$ dans le cas où on considère le pic comme gaussien montre que les effets de diffraction apparaîtront surtout lorsque la hauteur h_k du pic de distribution sera grande.

L'apparition de pics parasites, sera essentiellement liée au premier pic de la fonction de distribution dont nous savons prévoir la position.

Le raisonnement précédent qui permet d'associer la position du maximum principal de la fonction interférence expérimentale, à la position du maximum de la fonction de distribution dû aux plus courtes distances d'approche des particules voisines est analogue à celui qui justifie les formules approchées, type formule d'Erhenfest (4).

Les formules de ce type ne seront valables que si on les applique à la position du premier maximum de la fonction interférence expérimentale et non à la position de l'anneau principal.

CONCLUSION

Alors que dans le cas des distributions radiales et linéaires on arrive facilement à préciser la position des pics secondaires dûs à la limitation de l'espace réciproque, il n'est pas, en général, commode de calculer la position de ces pics pour une distribution cylindrique. Le calcul numérique par ordinateur, de l'expression (3.26) nous a permis d'arriver au résultat.

En pratique, on peut avoir des doutes sur l'existence réelle d'une série de pics lorsqu'ils apparaissent avec une certaine pseudo période voisine de celle de $J_0(S_M r)$ ou de $J_1(S_M r)$.

On doit noter que, de toute façon, les effets de diffraction sont inévitables puisqu'ils sont dûs à une limitation obligatoire de l'espace réciproque et sont contenus dans les distributions calculées même s'ils n'apparaissent pas de façon concrète.

Ils apparaissent généralement lorsque la fonction à laquelle on applique la transformation de Fourier présente au moins un pic de hauteur très grande et lorsque la valeur de S_M borne supérieure de l'intégrale n'est pas très élevée.

En général, pour augmenter la résolution des méthodes de Fourier, on ponctualise d'abord l'atome, et parfois à la molécule.

La ponctualisation fait apparaître des pics plus élevés et plus aigus sur la fonction $i(s)$, ce qui augmente l'influence des effets de diffraction et limite de façon importante la résolution de la méthode. Nous verrons des applications pratiques lors du calcul des distributions cylindriques d'atomes et d'axes de molécules.

N°	Premiers Zéros de Jo	Valeur de J1	Premiers Zéros de J1	Valeur de Jo
1	2,4048	+ 0,5191	3,8317	- 0,4028
2	5,5201	- 0,3403	7,0156	+ 0,3001
3	8,6537	+ 0,2715	10,1735	- 0,2497
4	11,7915	- 0,2325	13,3237	- 0,2184
5	14,9309	+ 0,2065	16,4706	- 0,1985
6	18,0711	- 0,1877	19,6159	+ 0,1801
7	21,2116	+ 0,1733	22,7601	- 0,1672
8	24,3525	- 0,1617	25,9037	+ 0,1567
9	27,4935	+ 0,1522	29,0468	- 0,1480
10	30,6346	- 0,1442	32,1897	+ 0,1406
11	33,7758	+ 0,1373	35,3323	- 0,1342
12	36,9171	- 0,1313	38,4748	+ 0,1286
13	40,0584	+ 0,1261	41,617	- 0,1237
14	43,1998	- 0,1214	44,759	+ 0,1192
15	46,3412	+ 0,1172	47,9	- 0,1153
16	49,4826	- 0,1134	51,04	+ 0,1117
17	52,6241	+ 0,11	54,185	- 0,1084
18	55,7655	- 0,1068	57,327	+ 0,1054
19	58,9070	+ 0,104	60,4695	- 0,1026
20	62,0485	- 0,1013	63,6114	+ 0,1
21	65,190	+ 0,09882	66,7532	- 0,0976
22	68,33	- 0,09652	69,8951	+ 0,0954
23	71,473	+ 0,09438	73,0369	- 0,09336
24	74,614	- 0,9237	76,178	+ 0,09146
25	77,756	+ 0,9049	79,320	- 0,08958
26	80,8976	- 0,08871	82,462	+ 0,08786
27	84,039	+ 0,08704	85,604	- 0,08623
28	87,180	- 0,08545	88,745	+ 0,08469
29	90,822	+ 0,08395	91,887	- 0,08323
30	93,4637	- 0,08253	95,029	+ 0,0813

Chapitre IV

DIFFUSION DES RAYONS X

PAR UNE PHASE NEMATIQUE ORIENTEE

- 1 - SYMETRIE ET STRUCTURE DU MILIEU NEMATIQUE ORIENTE : LE
PAQUET ET LE MONOCRISTAL LIQUIDE
- 2 - DIFFUSION PAR UN PAQUET DE MOLECULES PARALLELES
- 3 - DIFFUSION PAR LE MILIEU NEMATIQUE ORIENTE
 - 1) - *Interférences intermoléculaires*
 - 2) - *Interférences intramoléculaires*
 - 3) - *Les méthodes d'étude d'un diagramme de diffusion*
 - 3-1 - *Méthode Vainshtein-Chistyakov*
 - 3-2 - *Méthode Falgueirettes*

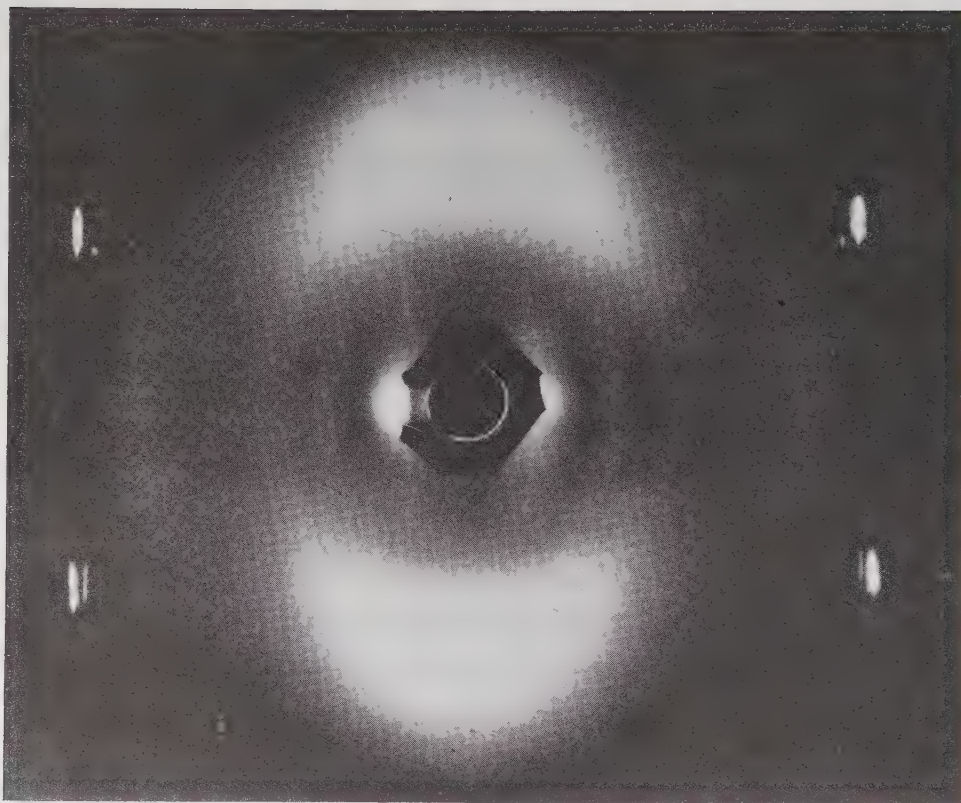


FIG.5 P.A.A. diagramme de diffusion
de la phase nématique orientée
(axe d'isotropie horizontal)

1-SYMETRIE ET STRUCTURE DU MILIEU NEMATIQUE ORIENTE : LE PAQUET ET LE MONOCRISTAL LIQUIDE.

Dans la phase nématique, les molécules de forme allongée s'orientent parallèlement les unes aux autres. La dimension des domaines à l'intérieur desquels on peut considérer les molécules parallèles, est de l'ordre $0,2\mu$ (1) aussi pourra-t-on supposer, pour une étude aux rayons X qu'une molécule est entourée par des molécules qui lui sont parallèles.

On peut dans ces conditions, définir le paquet de molécules ; un paquet sera un ensemble de molécules parallèles ; on supposera qu'il n'y a pas de corrélation entre les projections des centres de gravité des molécules sur l'axe d'isotropie (2).

Un tel ensemble possède un certain ordre à courte distance que l'on peut caractériser par une fonction de distribution $W(r)$, définie dans le plan perpendiculaire à l'axe de révolution, axe du paquet.

Un tel paquet n'a pas d'existence physique propre, pas plus d'ailleurs que le domaine (ou essaim). L'essaim est le modèle qui donne le parallélisme des molécules à l'échelle des longueurs d'ondes lumineuses alors que le paquet permet de décrire l'ordre à courte distance tel qu'il peut être déduit de la diffusion des rayons X.

On peut alors considérer, que la phase nématique est constituée de paquets de molécules parallèles ; on suppose que chaque paquet possède un axe de symétrie de révolution ; l'orientation des divers axes est généralement quelconque aussi la phase nématique présente-t-elle un cliché aux rayons X qui a la symétrie de révolution autour du faisceau direct, donc analogue à celui des liquides normaux.

Par contre, si on oriente la phase nématique par un champ magnétique ou mieux, par un champ magnétique agissant en concordance avec les parois frottées, les axes des divers paquets s'orientent dans la direction du champ : on obtient un monocrystal liquide (3). Le cliché aux rayons X d'un tel milieu pris avec le champ magnétique perpendiculaire au faisceau est alors analogue aux diagrammes de textures, avec diffusions équatoriales et méridiennes.

Les réflexions équatoriales proviennent essentiellement de l'empilement moléculaire, alors que les réflexions méridiennes proviennent surtout des interférences intramoléculaires (4).

A cause de l'agitation thermique, les paquets ne sont pas parallèles entre eux, mais répartis avec une symétrie de révolution autour d'une direction moyenne : l'axe d'isotropie, aussi la diffusion intermoléculaire se manifeste-t-elle par l'existence de croissants sur la figure de diffusion.

La structure de la phase nématique sera déterminée si l'on connaît :

- 1) - La loi de répartition angulaire des paquets.
- 2) - La structure du paquet, lorsque l'axe du paquet fait un angle θ avec l'axe d'isotropie.

Le liquide nématique orienté ; représentation sur une sphère :

Le liquide nématique apparaît comme un ensemble de paquets à l'intérieur desquels les molécules sont parallèles. Dans le monocrystal liquide, orienté les axes des différents paquets sont répartis autour d'une direction moyenne qui est celle de l'axe d'isotropie du milieu, suivant une loi $f(\theta)$.

Pour représenter la structure d'un tel milieu, il suffit d'amener chaque molécule ou chaque paquet de molécules au centre, de marquer le point d'émergence de l'axe sur la sphère de rayon unité. On obtient une densité de distribution angulaire qui a une symétrie de révolution autour d'un axe et qui est indépendante de l'azimuth de chaque molécule.

Si $f(\theta)$ est la densité le long d'un parallèle repéré par l'angle θ , le nombre de molécules $dN(\theta)$, qui ont leurs axes compris entre θ et $\theta + d\theta$, sera :

$$dN(\theta) = 2\pi f(\theta) \sin\theta d\theta$$

La circonférence de la couronne est : $2\pi \sin\theta$.

On doit normer cette fonction $f(\theta)$ en intégrant sur tout le domaine angulaire possible. La condition de normation s'écrit :

$$\int_0^{\pi/2} 2\pi f(\theta) \sin\theta d\theta = \nu$$

ν est le nombre de molécules par unité de volume.

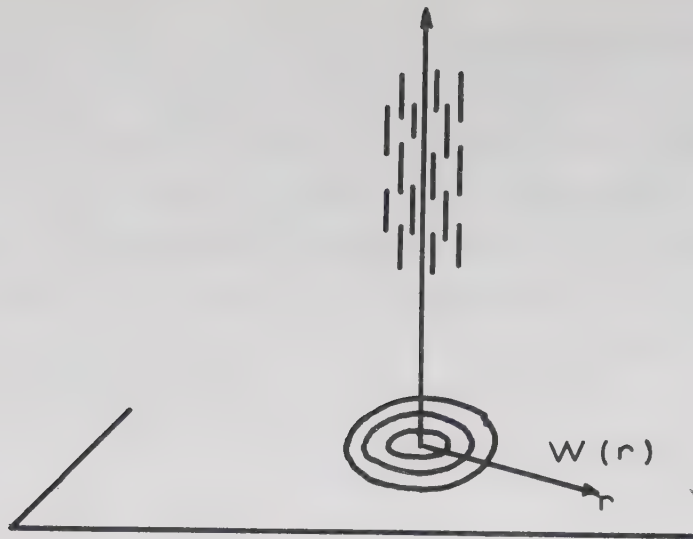
2-DIFFUSION PAR UN PAQUET DE MOLECULES PARALLELES

Nous avons calculé la diffusion par une molécule, dans le plan équatorial de l'espace réciproque (Chap. II-6); nous devons maintenant calculer la diffusion par un paquet de molécules, en admettant qu'il n'y a pas de corrélation entre les projections des centres de gravité des molécules voisines sur l'axe d'isotropie.

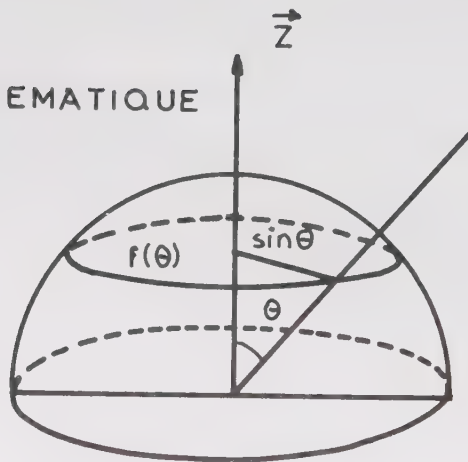
LE PAQUET

$\vec{z}$

AXE D'ISOTROPIE



LE MILIEU NEMATIQUE



LE MODELE DE DIFFUSION INTERMOLECULAIRE

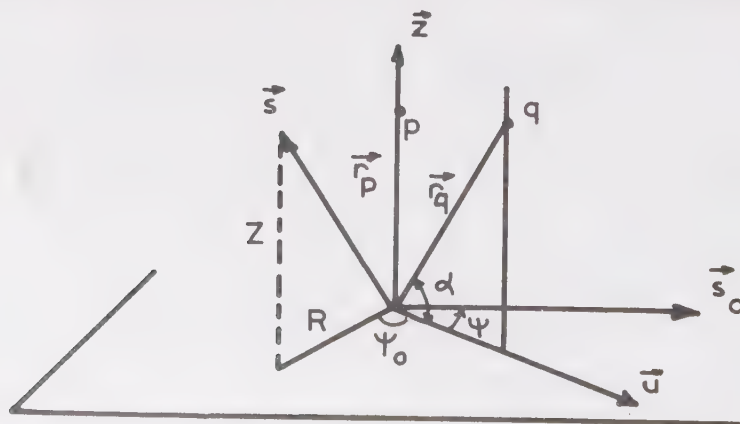


FIG. 6. MODELE DE LA STRUCTURE DYNAMIQUE

Nous examinerons d'abord un modèle simple qui permet de se faire une idée précise sur le mécanisme de diffusion; ce modèle est analogue au modèle envisagé par Leroy Alexander et Michalik pour la diffusion intermoléculaire des fibres (5).

Considérons deux éléments diffusants linéaires, parallèles, distants de a , avec les hypothèses suivantes :

- On suppose les éléments dépourvus de structure interne car on ne s'intéresse qu'au phénomène d'interférences intermoléculaires.
- On représente la matière diffusante par des points p et q qui peuvent apparaître avec une probabilité uniforme sur des segments de longueur L .
- On suppose que l'élément q peut tourner autour de l'élément p qu'on suppose porté par l'axe Oz .

L'expression :

$$I(s) = \iint f(s) \cdot f'(s) \exp(-2i\pi \vec{S}(\vec{r} - \vec{r}')) \frac{dV}{V_r} \cdot \frac{dV}{V_r} \quad (4.1)$$

peut se mettre sous la forme :

$$I(s) = 2 f^2 \left[1 + \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \exp(-2i\pi Z \cdot r_p) dr_p \int_{-\pi-\alpha_0}^{+\pi+\alpha_0} \exp\{-2i\pi a(R \cos(\psi-\psi_0)) + Z \operatorname{tg} \alpha\} \frac{a}{\cos \alpha} \frac{d\alpha d\psi}{2\pi L} \right]$$

Il suffit, en effet, d'exprimer $\vec{S}$, $\vec{r}_p$ et $\vec{r}_q$ dans le système de coordonnées cylindriques dont l'axe de révolution est le support de r_p .

$$\vec{S} \begin{cases} \vec{o\vec{u}} & R \cos(\psi - \psi_0) \\ \vec{o\vec{z}} & Z \end{cases} \quad \vec{r}_p \begin{cases} \vec{o\vec{u}} & 0 \\ \vec{o\vec{z}} & r_p \end{cases} \quad \vec{r}_q \begin{cases} \vec{o\vec{u}} & a \\ \vec{o\vec{z}} & a \operatorname{tg} \alpha \end{cases}$$

En intégrant d'abord par rapport à z , puis par rapport à ψ et α , on obtient :

$$\overline{I}(R,z) = 2f^2 \left[1 + \frac{\sin^2 \pi L z}{(\pi z)^2} J_0(2\pi a R) \right] \quad (4.2)$$

Il apparaît donc, dans l'expression de l'intensité moyenne, la fonction interférence de Laue pour un segment de longueur L .

L'intensité est donc concentrée dans le plan équatorial de l'espace réciproque même lorsque L est assez petit car la demi-largeur de la strate équatoriale est proportionnelle à $1/L$.

Ce résultat peut évidemment s'étendre au paquet de molécules parallèles ; en particulier, si l'alignement des molécules le long de l'axe Oz se maintient sur des longueurs égales à plusieurs fois la longueur de la molécule, l'hypothèse qui consiste à dire que l'intensité diffusée par interférences intermoléculaires est concentrée sur le plan équatorial de l'espace réciproque du paquet sera vérifiée avec une bonne approximation.

3-DIFFUSION PAR LE MILIEU NEMATIQUE ORIENTE

La diffusion par un tel milieu dépend simultanément de la structure de la molécule, des modes d'association ou d'empilement des molécules (ordre à courte distance), et de la loi de répartition angulaire des molécules $f(\theta)$. L'intensité diffusée en chaque point de l'espace réciproque est la superposition des intensités dues à deux processus de diffusion, la diffusion intermoléculaire et la diffusion intramoléculaire.

Considérons séparément les deux processus.

1) - *Interférences intermoléculaires* :

Théoriquement, on doit envisager le modèle envisagé plus haut pour la structure du paquet, incliner un paquet à l'angle θ et calculer l'intensité totale diffusée par l'ensemble des paquets répartis autour de l'axe d'isotropie du milieu suivant la loi $f(\theta)$. On supposera que l'intensité diffusée par ce processus est négligeable en dehors du plan équatorial de l'espace réciproque du paquet. C'est un calcul analogue à celui qu'on effectué Alexander et Michalik pour un modèle de fibres avec répartition angulaire (5).

2) - *Interférences intramoléculaires* :

On doit calculer l'intensité diffusée par le milieu en supposant que les molécules diffusent indépendamment les unes des autres, la loi de répartition angulaire des molécules est la loi $f(\theta)$. C'est un problème analogue au problème de DEAS pour les fibres (6).

Le calcul de l'intensité diffusée nécessite en toute rigueur le calcul de ces deux types d'intensité, donc la connaissance analytique de la fonction $f(\theta)$. Il faut donc faire des hypothèses simplificatrices si on veut obtenir des informations quantitatives à partir d'un diagramme de monocristal liquide orienté ; on peut en particulier étudier la diffusion dans des zones où l'un des deux processus est prédominant par rapport à l'autre.

Nous allons examiner successivement les méthodes envisagées à ce jour.

3) - Les méthodes d'étude d'un diagramme de diffusion :

3-1 - La méthode Vainshtein-Chistyakov :

a) - Les fonctions de distribution cylindrique.

La direction de l'axe d'isotropie du milieu nématique orienté est axe de symétrie cylindrique pour le milieu. On peut donc traiter le milieu nématique comme un milieu à symétrie cylindrique et appliquer les méthodes d'étude décrites au chapitre II.

En particulier, on peut étudier la structure du milieu en projection sur le plan équatorial ; l'intensité diffusée, mesurée dans le plan équatorial de l'espace réciproque, est reliée à une fonction distance interatomique en projection sur le plan équatorial de l'espace objet par une intégrale de Fourier-Bessel.

On peut ainsi calculer des fonctions de distribution à symétrie cylindrique, qui pourront être des distributions d'atomes ou des distributions d'axes de molécules. Ces fonctions doivent en principe conduire à la structure des paquets parallèles à l'axe d'isotropie, donc à la connaissance de l'ordre à courte distance dans les régions bien ordonnées de la phase nématique.

b) - Les distributions linéaires d'atomes.

On peut aussi étudier la structure du milieu en projection sur l'axe d'isotropie. Si on admet que dans la phase nématique, il n'y a pas de corrélation entre la position des centres de gravité des molécules voisines, en projection sur l'axe d'isotropie (7) et si on suppose en outre qu'il n'y a pas de molécules perpendiculaires à cet axe, alors l'essentiel de l'information contenu dans une section méridienne de l'espace réciproque concerne la structure interne de la molécule.

On peut dans ce cas, calculer des transformées de Fourier à une dimension, qui conduiront à des fonctions de distribution en projection sur l'axe d'isotropie du milieu.

Considérons la fonction :

$$i(s) = \frac{I_{\text{exp}}^{\text{n. mer}}(s) - [f_c^2(s) + C(s)]}{f_c^2(s)} \quad (4.3)$$

dans laquelle $I_{\text{exp}}^{\text{n. mer}}(s)$ désigne l'intensité méridienne corrigée de l'absorption et la polarisation, exprimée en unités électrons, $f_c(s)$ le facteur de diffusion de l'atome de carbone, et $C(s)$ le rayonnement Compton.

$S = 2 \sin \theta / \lambda$ est le module du vecteur diffusion. La transformée de Fourier de cette fonction peut s'écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i(s) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{z}} ds$$

la direction z est celle de l'axe d'isotropie.

Nous n'utiliserons que des fonctions paires, aussi peut-on écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i(s) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{z}} ds = \int_{-\infty}^{+\infty} i(s) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{z} ds = 2 \int_0^{\infty} i(s) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{z} ds \quad (2.26)$$

Posons :

$$s = 2\pi S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

L'expression précédente s'écrit alors :

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} i(s) \cos \vec{S} \cdot \vec{z} ds$$

L'expression de la distribution linéaire d'atomes sera donc :

$$z_e(r) = z_{0e} + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty i(s) \cos \vec{s} \cdot \vec{r} \, ds \quad (4.4)$$

z_{0e} est une constante qui a pour valeur la racine cubique de la densité du liquide.

3-2 - Méthode Falgueirettes :

a) - Les fonctions de répartition angulaire.

On peut chercher au contraire à déduire une fonction $f(\theta)$ expérimentale des mesures d'intensité, c'est la méthode de J. Falgueirettes (8).

Cette méthode est basée sur une caractéristique du phénomène expérimental.

Sur le diagramme aux rayons X d'une phase orientée, apparaissent deux croissants très intenses qui correspondent aux interférences entre molécules. A l'intérieur de cette zone de l'espace réciproque c'est le processus de diffusion intermoléculaire qui est prédominant.

Pour un vecteur diffusion $\vec{S}$ donné, faisant un angle α avec l'axe d'isotropie, l'intensité sera la somme de l'intensité diffusée par les molécules perpendiculaires à $\vec{S}$ et de l'intensité diffusée par l'ensemble du milieu en admettant que les molécules diffusent indépendamment les unes des autres.

$$I(s, \alpha) = N_1(\theta) \cdot I_1(s, \alpha) + N I_2(s, \alpha) \quad (4.5)$$

$I_1(s, \alpha)$ est le terme de diffusion intermoléculaire dans le plan équatorial de la molécule, ramenée à une molécule.

$$I_1(s, \alpha) = \bar{F}^2 (Z(s) - 1)$$

$N_1(\theta)$ est le nombre de molécules dans les plans perpendiculaires au vecteur $\vec{S}$. $N I_2(S, \alpha)$ n'est pas calculable. On sait que c'est un nombre petit par rapport à $N_1(\theta) I_1(S, \alpha)$, on admet alors que $I(S, \alpha = 0^\circ)$ qui représente expérimentalement la diffusion du milieu dans la direction de l'axe d'isotropie, pour une valeur fixée de S , donne l'ordre de grandeur de $N I_2(S, \alpha)$.

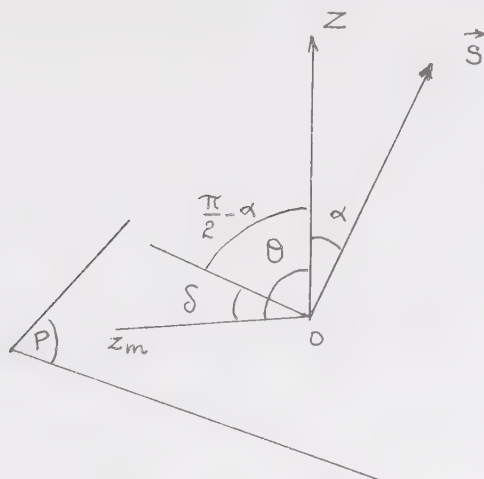
On écrit donc :

$$I(s, \alpha) - I(s, \alpha = 0) = N_1(\theta) \cdot \bar{F}_M^2 [Z(s) - 1] \quad (4.6)$$

Si l'on admet que $Z(S)$ varie peu avec l'angle θ , ce qui revient à admettre une variation lente de la structure du paquet avec l'angle θ , $\bar{F}_M^2 (Z(S) - 1)$ varie peu avec θ .

La relation précédente relie directement l'intensité mesurée et le nombre de molécules perpendiculaires à $\vec{S}$.

- Dénombrement des molécules perpendiculaires à $\vec{S}$.



Considérons un vecteur diffusion $\vec{S}$ faisant un angle α avec l'axe d'isotropie OZ . Les molécules qui sont dans des plans perpendiculaires à $\vec{S}$ font avec l'axe d'isotropie, des angles qui varient entre $\pi/2 - \alpha$

et $\pi/2$. Considérons une molécule dans le plan P, faisant un angle δ avec la projection Oz de l'axe d'isotropie. Elle fait un angle θ , avec l'axe d'isotropie ; et on a la relation :

$$\cos \theta = \sin \alpha \cdot \cos \delta$$

Lorsque δ varie de $d\delta$, θ varie de $d\theta$.

A une direction repérée par l'angle δ dans le plan P, correspond $f(\delta)$ molécules ; à la direction repérée par l'angle $\delta + d\delta$ correspond $f(\delta + d\delta)$ molécules.

Le nombre de molécules dans le plan P sera :

$$\begin{aligned} N_1(\theta) &= k \int_0^{\pi/2} f(\delta) d\delta = k \int_0^{\pi/2} F(\cos \theta) d\delta \\ &= k \int_0^{\pi/2} F(\sin \alpha \cos \delta) d\delta \end{aligned} \quad (4.7)$$

On a donc la relation:

$$I(s, \alpha) - I(s, 0) = N_1 \bar{F}_M^2 \left[Z(s) - 1 \right] = k_1 N_1(\theta) \quad (4.8)$$

Pour S fixé, le premier membre est une fonction de l'angle α :

$$G(\sin \alpha) = k_1 \int_0^{\pi/2} F(\sin \alpha \cos \delta) d\delta \quad (4.9)$$

On est en présence d'une équation intégrale, on peut démon-

culaire.

A mesure que α augmente, le nombre de molécules qui interviennent dans ce processus, augmente ainsi que le domaine angulaire exploré dans l'espace réel, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité diffusée et une perte de pouvoir de résolution angulaire.

A la limite, pour $\alpha = 90^\circ$, donc pour la section équatoriale toutes les molécules dont les axes font des angles compris entre 0 et 90° interviennent.

Suivant la section méridienne, au contraire, ne diffusent que des molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie (fig. 7c). Nous verrons, par la suite, une application intéressante de ce résultat.

-O-O-O-O-

Chapitre V

MONTAGE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - MONTAGE EXPERIMENTAL

2 - EXPLORATION DE L'ESPACE RECIPROQUE

- 1) - Section équatoriale
- 2) - Section méridienne
- 3) - Exploration à S constant lorsque α varie

3 - ETUDE DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN MONOCRISTAL LIQUIDE DE PARA-AZOXYANISOLE A DIVERSES TEMPERATURES

4 - INTERPRETATION QUALITATIVE DU DIAGRAMME DE DIFFUSION

5 - ETUDE QUALITATIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- 1) - Section équatoriale
- 2) - Section méridienne
- 3) - Sections obliques

3-1 - Sections obliques 118°C MoKa

3-2 - Sections obliques 132°C MoKa

-0-0-0-0-

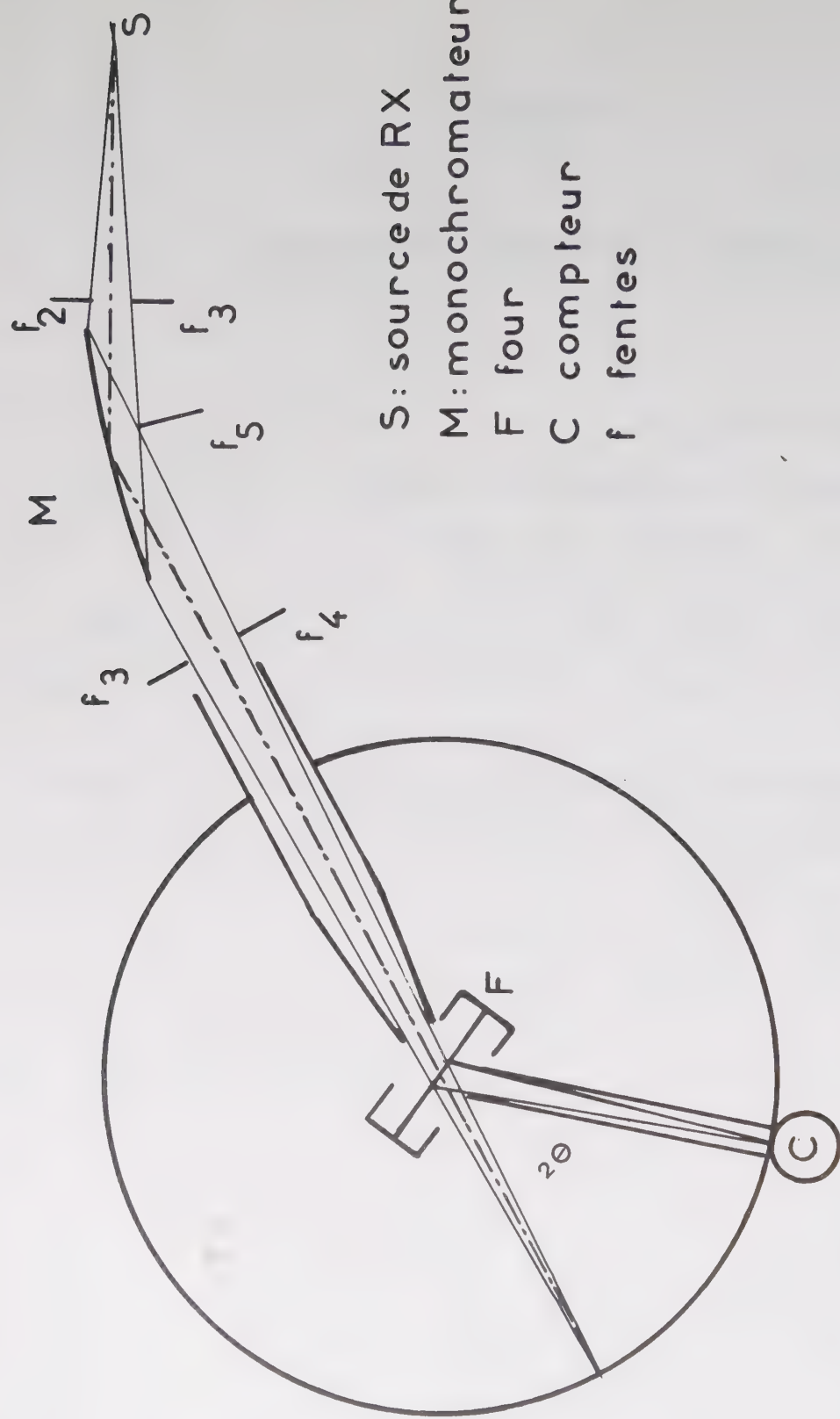


FIG.8 MONTAGE EXPERIMENTAL: schema de principe

1-MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage diffractométrique est classique ; c'est un montage par transmission. Un monochromateur courbe avec focalisation verticale, possède deux distances de focalisation différentes. La plus courte doit coïncider avec la distance monochromateur foyer, la deuxième avec la distance monochromateur compteur .

La détection du rayonnement diffusée est assurée soit par un compteur proportionnel, soit par un compteur à scintillation, relié à un système électronique intégrateur ou numérateur. L'intégrateur est couplé avec un enregistreur.

Nous avons construit un support de four permettant de placer une préparation sur l'axe vertical du goniomètre ; la préparation peut tourner autour d'un axe horizontal perpendiculaire ou non au faisceau direct.

Le porte échantillon se compose :

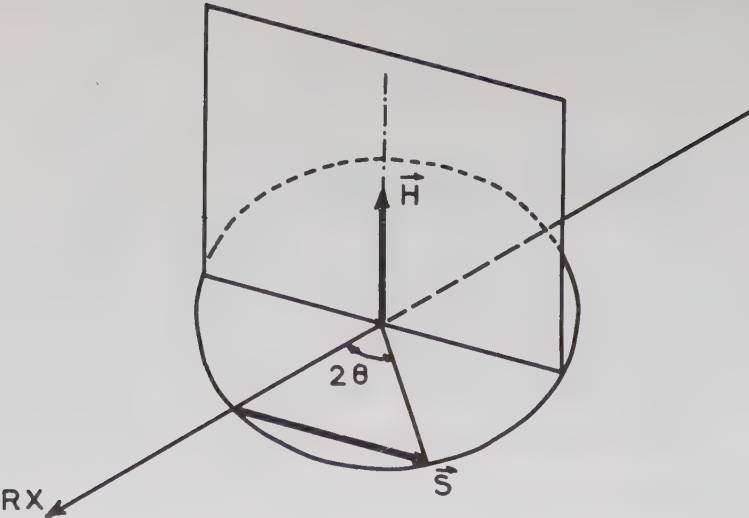
1) - D'un cylindre denté de 10 cm de diamètre dont l'axe est horizontal.

2) - D'une vis sans fin qui, dans sa rotation fait tourner le cylindre autour de son axe. La vis peut être entraînée par un moteur synchrone.

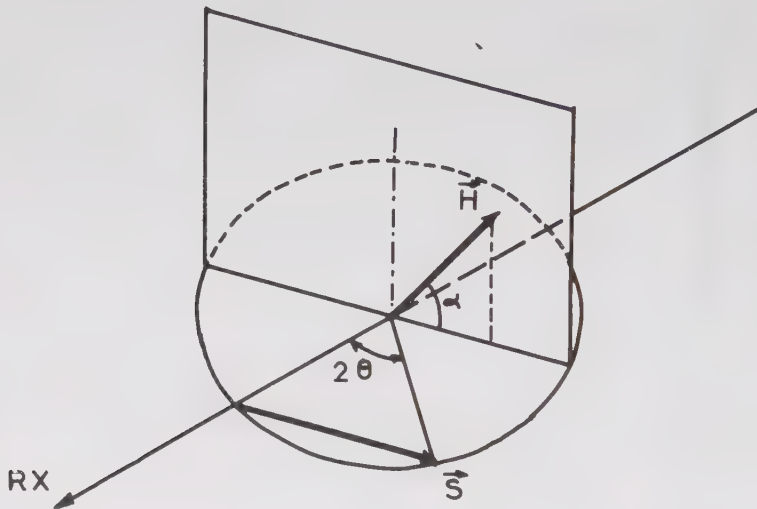
3) - Un axe vertical cylindrique, permet de placer l'ensemble sur un goniomètre type Berthold à axe vertical. Le four s'adapte à l'intérieur du cylindre. Il se compose de deux plaques de laiton qui assure le blocage d'un circuit magnétique à aimants permanents. Un enroulement permet le chauffage du four. Le courant est amené au four par un système de bagues et de balais.

Ce four, alimenté en courant stabilisé permet d'obtenir des températures comprises entre 0 et 250°C.

SECTION EQUATORIALE



SECTION OBLIQUE



SECTION MERIDIENNE

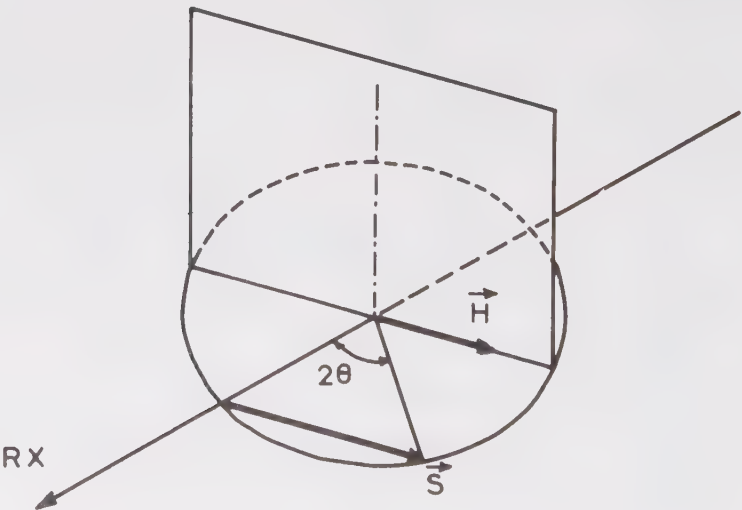


FIG. 9 EXPLORATION de L'ESPACE RECIPROQUE

Le porte échantillon est constitué par deux plaques de laiton percées en leur centre qui bloquent la préparation constituée par une cale d'épaisseur creuse munie de deux fenêtres de mica. Ce porte échantillon s'encastre dans l'ouverture ménagée dans le four.

2-EXPLORATION DE L'ESPACE RECIPROQUE

On envisagera d'abord des explorations telles que le plan de la préparation reste parallèle au vecteur diffusion, donc telles que lorsque la préparation tourne d'un angle θ autour d'un axe vertical, le compteur tourne d'un angle 2θ .

Section équatoriale :

Lorsque l'axe d'isotropie est vertical, le compteur lors de sa rotation dans le plan horizontal, effectue une section équatoriale de l'espace réciproque du monocristal liquide.

Section méridienne :

Lorsque l'axe d'isotropie est horizontal, il est dirigé suivant la bissectrice extérieure des faisceaux incidents et diffusés et reste parallèle au vecteur diffusion. Le compteur effectue une section méridienne de l'espace réciproque du monocristal liquide.

On peut effectuer de la même façon, des sections de l'espace réciproque pour des angles α fixés entre le vecteur diffusion et l'axe d'isotropie du milieu.

Exploration à S constant lorsque α varie :

Il suffit de caler le compteur à un angle donné et de faire tourner la préparation dans son plan. On explore alors l'espace réciproque à S constant sans avoir de zone aveugle.

On peut remarquer que toutes les mesures pour une valeur donnée du module de S, sont effectuées dans des conditions géométriques identiques. Les corrections d'absorption et de polarisation, ainsi que l'absorption par l'air, s'éliminent des mesures relatives d'intensité.

3-ETUDE DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN MONOCRISTAL LIQUIDE DE
PARA-AZOXYANISOLE A DIVERSES TEMPERATURES

Le point de fusion nématique du P.A.A. utilisé est de 118°C . Le point de fusion isotrope est 135°C .

Nous avons effectué l'étude complète à trois températures 132°C , 115°C , 100°C . Il est très difficile de travailler au voisinage immédiat du point de fusion isotrope sur des préparations assez étendues, il existe un gradient de température à l'intérieur du four ; on peut donc avoir en présence à la fois la phase nématique et la phase isotrope ; il faut donc s'assurer que le faisceau de rayons X traverse uniquement la phase nématique ; ce qui est vérifié pour une température moyenne de 132°C .

La troisième température (100°C) correspond à une très forte surfusion. C'est la température la plus basse à laquelle nous avons pu conserver la préparation en surfusion assez longtemps pour effectuer toutes les mesures (section équatoriale et méridienne).

Pour l'étude des sections équatoriales et méridiennes, qui nécessitent l'exploration la plus grande possible de l'espace réciproque, nous avons utilisé le rayonnement $Mok\alpha = 0,709 \text{ \AA}$, ce qui nous a permis de mesurer l'intensité diffusée jusqu'à $S = 4\pi\sin\theta/\lambda = 12$, sur la section équatoriale et jusqu'à $S = 9$ sur la section méridienne.

Pour améliorer la résolution aux angles faibles, nous avons utilisé le rayonnement $Cuk\alpha = 1,540 \text{ \AA}$.

Position angulaire des maximums des anneaux ($Mok\alpha$)

Temp. C°	Sections méridienne et équatoriale									
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M	6 M	1 E	2 E	5 E	6 E
100°C	1°3	2°6	3°6	6°4	10°	17°	2°6	4°5	10°	17°5
115°C	1°3	2°7	3°6	6°4	10°	17°		4°5	10°	17°5
132°C	1°4	2°6	3°6	6°4	10°	17°1		4°4	10°	17°5
S	0,43	0,8	1,11	1,96	3	5,21	0,8	1,39	3,07	5,31

4-INTERPRETATION QUALITATIVE DU DIAGRAMME DE DIFFUSION

Le diagramme de diffusion d'un corps nématique orienté tel que le P.A.A., est caractéristique de la superposition de deux processus.

Le processus de diffusion entre molécules parallèles, se manifeste surtout par l'existence du croissant principal 2E, dont le maximum se trouve sur la section équatoriale de l'espace réciproque.

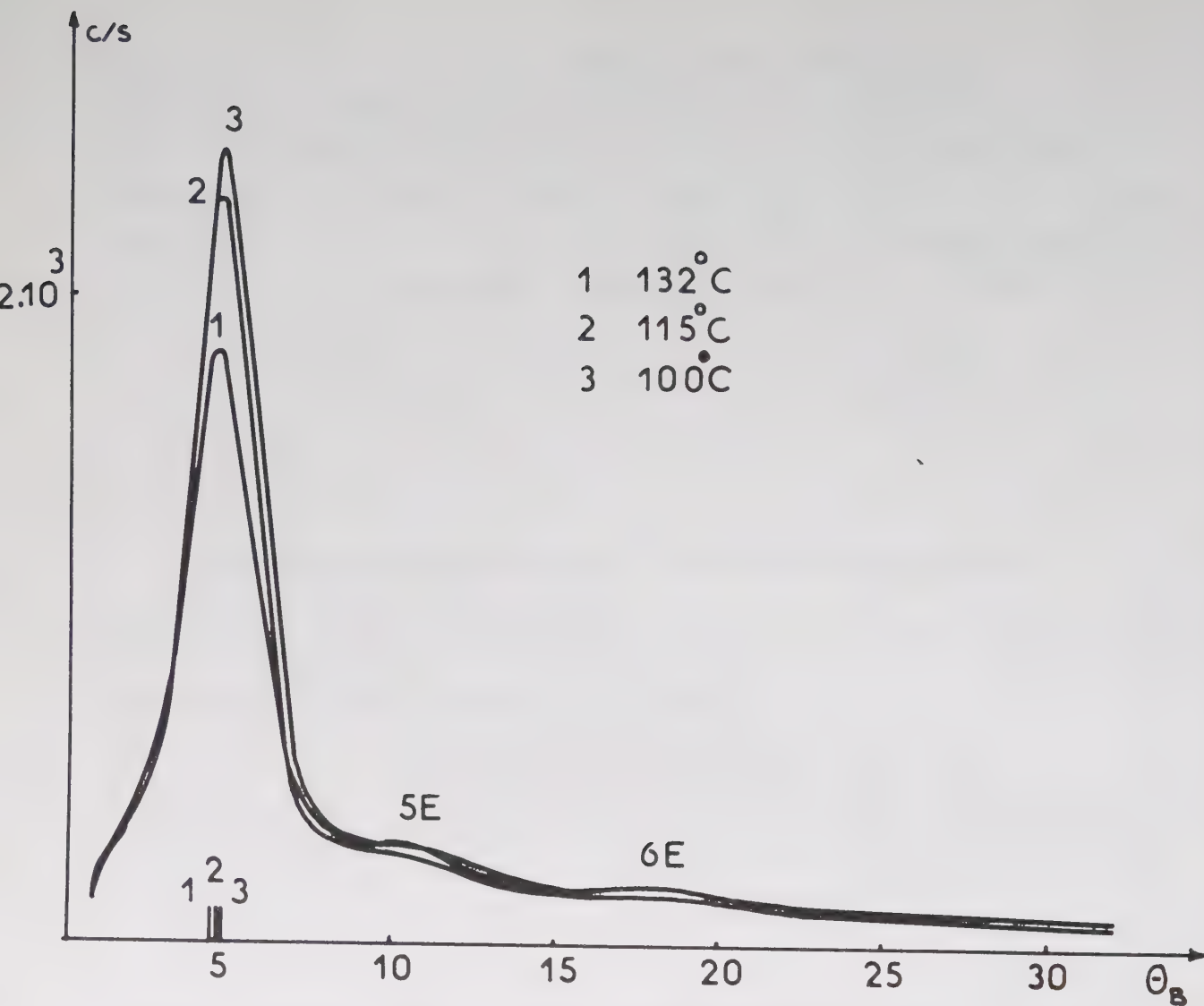


FIG.10 P.A.A. SECTIONS EQUATORIALES (MOK α)

En première approximation, on peut traiter la section équatoriale de l'anneau principal comme un pic de forme gaussienne, et à la limite comme un pic discret à $S = 1,39 \text{ \AA}^{-1}$. Le maximum correspondant de la fonction interférence expérimentale se situe à $S = 1,44 \text{ \AA}^{-1}$.

D'après la remarque (chap.III§ 4) le premier maximum de la fonction de distribution correspondant aux distances moyennes entre molécules, sera obtenue pour $r \sim 7,01/1,44 = 4,8 \text{ \AA}$.

Le processus de diffusion intramoléculaire se manifeste surtout dans la direction méridienne parce qu'il n'y a pas de corrélation entre les projections des centres de gravité des molécules voisines sur l'axe d'isotropie, et surtout parce qu'il y a peu de molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie ce qui élimine une possibilité de diffusion intermoléculaire importante dans cette direction.

On peut alors attribuer les anneaux 5M et 6M, maximums dans la direction méridienne, aux distances les plus courtes entre atomes d'une même molécule. Dans le tableau suivant, nous donnons l'ordre de grandeur des distances entre atomes voisins, obtenus en traitant ces anneaux comme des pics discrets.

	S	Distribut. radiale	Linéaire	Cylindrique
5 M	3,1	2,5 $\overset{\circ}{\text{A}}$	2,2 $\overset{\circ}{\text{A}}$	2,0 $\overset{\circ}{\text{A}}$
6 M	5,2	1,5 $\overset{\circ}{\text{A}}$	1,3 $\overset{\circ}{\text{A}}$	1,2 $\overset{\circ}{\text{A}}$

Les distances trouvées sont bien du même ordre de grandeur que les distances entre atomes voisins de la molécule et en particulier, entre atomes d'un même cycle benzénique ($1,4 \text{ \AA}$ et $2,4 \text{ \AA}$).

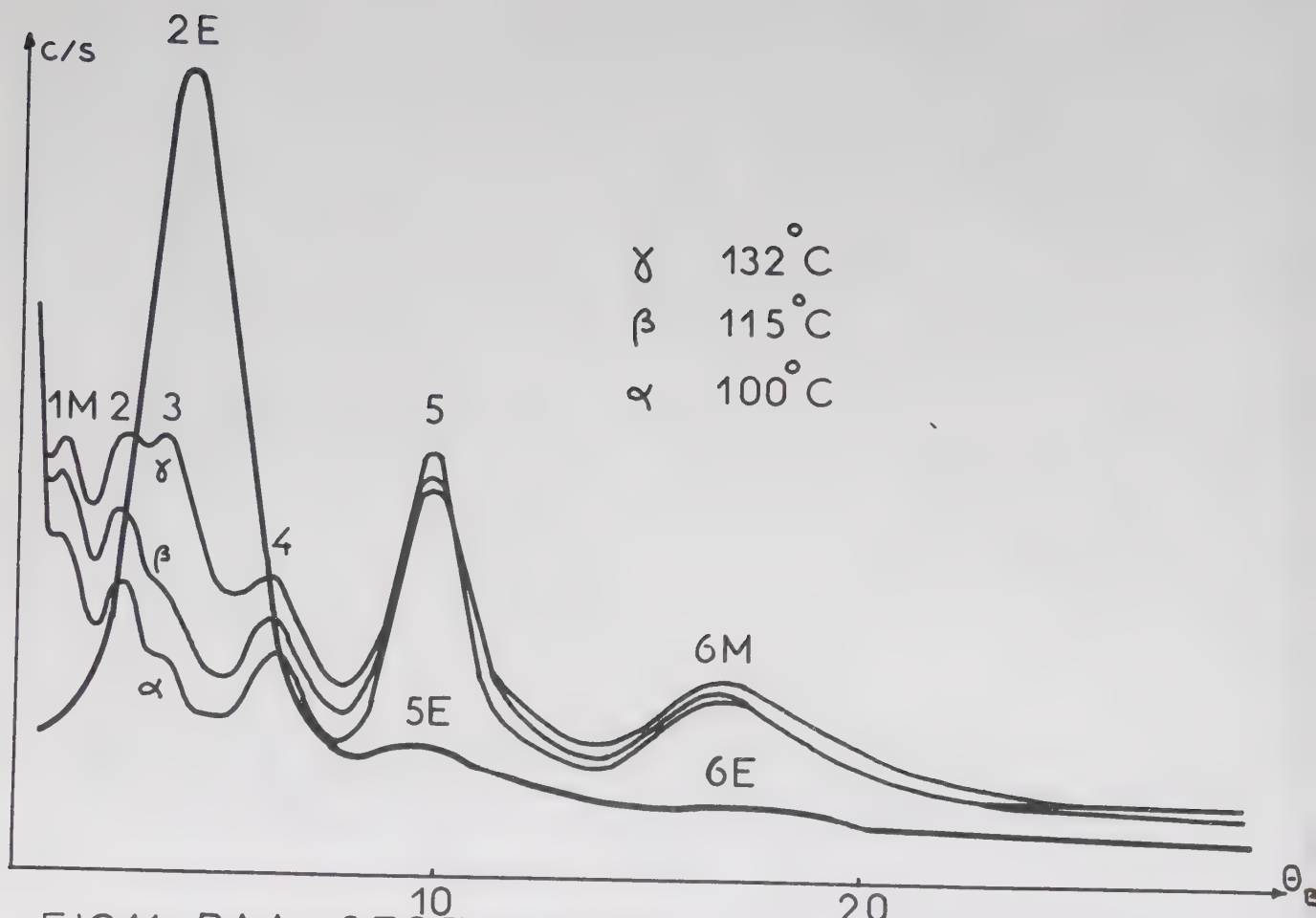


FIG.11 P.A.A. SECTIONS MERIDIENNES (MOK α)

Les résultats précédents, n'ont qu'un caractère qualitatif ; ils permettent surtout d'insister sur le fait qu'il y a une assez bonne séparation des deux processus de diffusion.

L'allure de la section équatoriale est surtout guidée par la fonction interférence intermoléculaire alors que la section méridienne est essentiellement déterminée par la structure interne de la molécule, ce qui va nous permettre une étude préliminaire, qualitative de la variation de la structure du milieu en fonction de la température.

5-ETUDE QUALITATIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

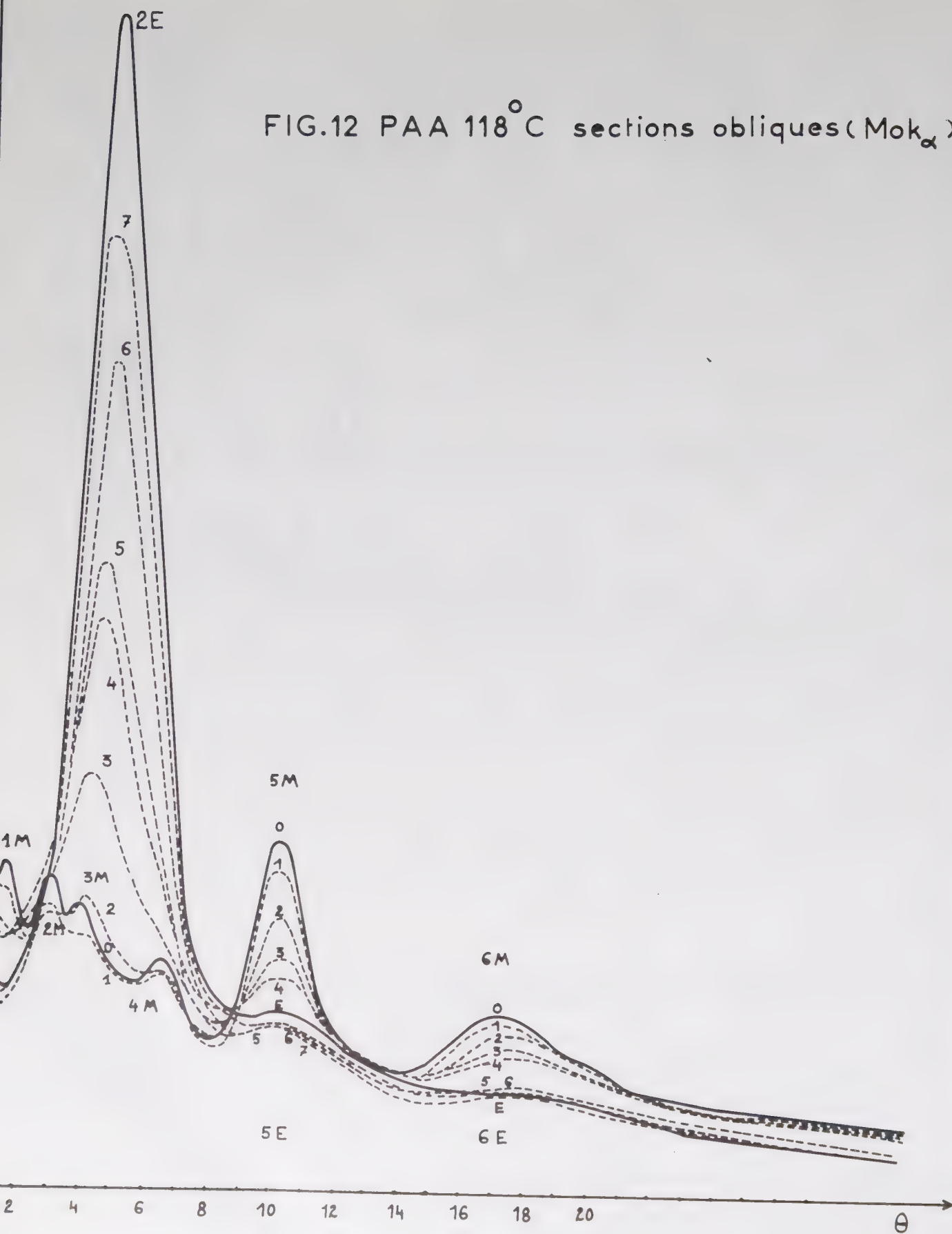
1) - Section équatoriale (fig. 10) :

Seul le maximum qui correspond à la section équatoriale de l'anneau principal a une intensité importante. Sa position varie avec la température ; on constate un déplacement vers les grands angles lorsque la température diminue. On observe alors un accroissement important de l'intensité diffusée. Qualitativement, on peut estimer que cette augmentation d'intensité correspond à un nombre plus important de molécules ou de paquets de molécules, dans la direction de l'axe d'isotropie du milieu ; le léger déplacement de l'anneau vers les grands angles correspond à un empilement plus compact des molécules du paquet, ce qui sera confirmé quantitativement lors du calcul des distributions d'atomes.

2) - Section méridienne (fig. 11) :

On constate qu'il n'y a pas de déplacement de la position du maximum des anneaux, résultat logique si on admet que les anneaux de la direction méridienne sont dus aux interférences intramoléculaires.

FIG.12 PAA 118°C sections obliques (Mok_α)



On observe toutefois une variation très importante de l'intensité diffusée pour des valeurs angulaires faibles. Nous verrons l'interprétation de ce phénomène lors de l'étude avec le rayonnement du cuivre (chap. VIII § 3).

3) - Sections obliques :

3-1 - Sections obliques 118°C MoK α (fig. 12) :

Nous avons effectué les sections de 11 en 11° à partir de la section méridienne (section 0) ; la huitième section est la section équatoriale.

Le maximum de l'anneau principal se déplace vers les petits angles lorsqu'on effectue des sections à partir de l'équateur jusqu'au méridien. Les distances entre les molécules du paquet augmentent donc lorsque on considère des paquets de molécules de plus en plus inclinés sur l'axe.

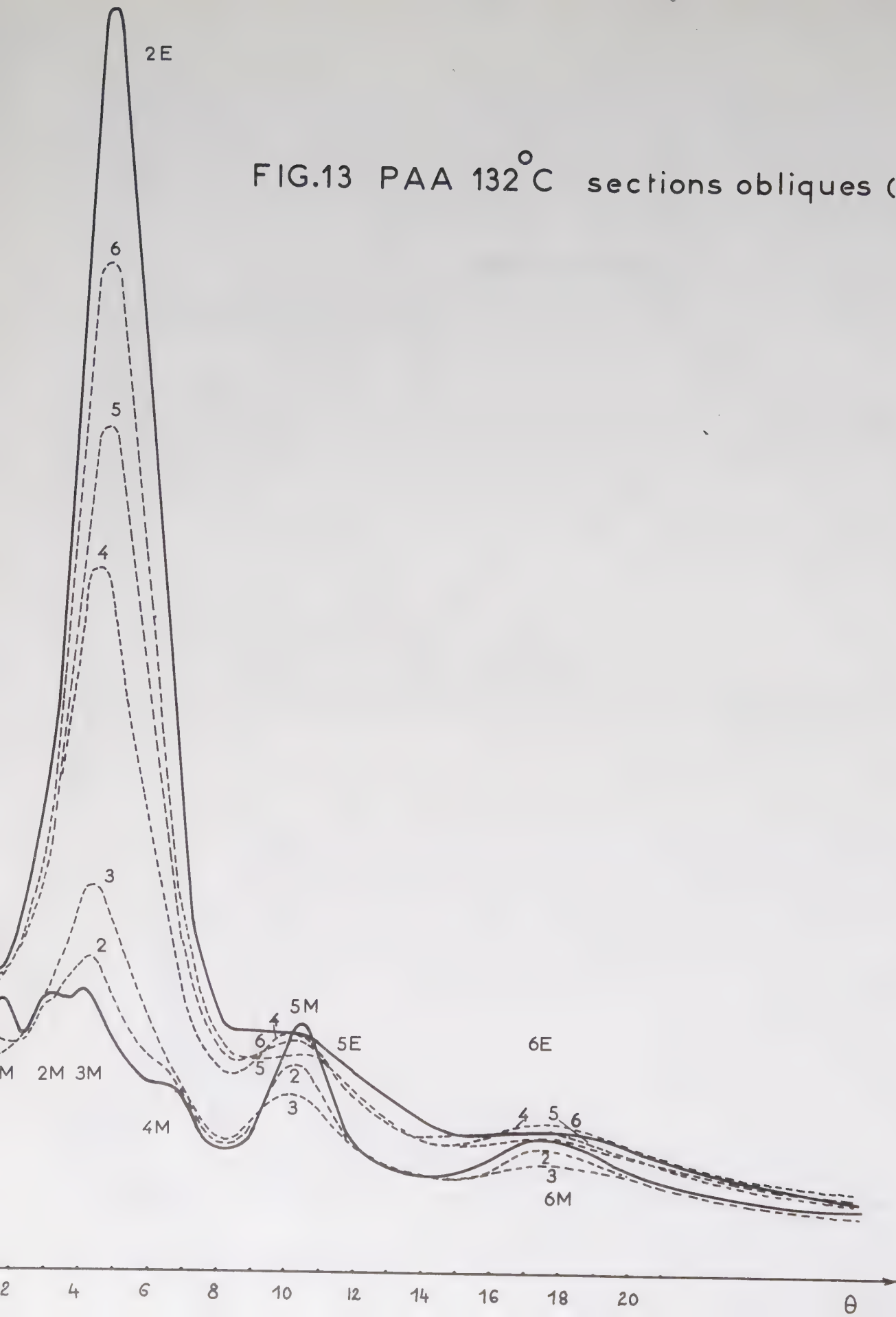
Au voisinage de la direction méridienne on obtient l'information sur les zones les plus déformées de la texture nématique.

On constate une décroissance régulière des anneaux 5M et 6M ce qui confirme qu'ils sont dûs surtout au processus de diffusion intramoléculaire ; leur maximum, dû à la somme des intensités diffusées dans la direction de leur axe par les molécules indépendantes, réparties angulairement suivant la loi $f(\theta)$ est effectivement obtenu pour la direction méridienne, direction statistique d'isotropie pour le milieu.

3-2 - Sections obliques 132°C MoK α (fig. 13) :

On observe le même phénomène de déformation de la structure du paquet fortement incliné sur l'axe d'isotropie ce qui se traduit par le déplacement de l'anneau principal vers les petits angles.

FIG.13 PAA 132°C sections obliques (Mok)



On observe par contre une nette modification de la loi de variation des intensités des anneaux 5M et 6M. Alors que dans le cas précédent, on avait une décroissance très régulière de l'intensité, on constate ici une décroissance régulière jusqu'à la section 3, puis une augmentation de l'intensité alors que le maximum devient plus flou . On peut attribuer ces modifications à la variation de la fonction interférence intermoléculaire, due à un désordre croissant dans le milieu.

-o-o-o-o-

Chapitre VI

CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION

CYLINDRIQUE D'ATOMES

1 - CORRECTIONS LIEES A LA GEOMETRIE DU MONTAGE

- 1) - Correction d'absorption
- 2) - Correction du volume diffusant
- 3) - Correction de polarisation

2 - MISE A L'ECHELLE DES COURBES D'INTENSITE

- 1) - Normalisation aux grands angles
- 2) - Méthodes basées sur la conservation de l'intensité diffusée

3 - CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES (PARA-AZOXYANISOLE 100°C)

- 1) - Mise à l'échelle aux grands angles de diffusion
- 2) - Mise à l'échelle par la méthode de Vainshtein (conservation de l'intensité diffusée)

4 - CALCUL DU TERME OSCILLANT $h(r)$ DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION (P.A.A. 100°C)

- 1) - Calcul de la fonction $h(r)$ à partir de la fonction $i(S)$ obtenue par mise à l'échelle aux grands angles
- 2) - Calcul de la fonction $h(r)$ à partir de la fonction $i(S)$ obtenue après mise à l'échelle par la méthode de Vainshtein

5 - CALCUL D'UNE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES POUR DEUX VALEURS DE LA BORNE SUPERIEURE

Dans ce chapitre, nous envisagerons les différentes étapes du calcul d'une fonction de distribution cylindrique d'atomes.

L'expérience donne l'intensité expérimentale $I_{\text{exp}}(S)$ exprimée dans une unité arbitraire, un nombre d'impulsions par seconde qui dépend à la fois de l'énergie et du nombre des photons incidents, ainsi que des caractéristiques du détecteur et de l'électronique de comptage.

On doit d'abord corriger cette intensité, de l'absorption et de la polarisation ; ces deux corrections dépendent, l'une de la forme du volume diffusant, l'autre de l'état de polarisation du faisceau de rayons X incident, elles sont donc liées à la géométrie du montage. Nous appellerons l'intensité corrigée de l'absorption et de la polarisation $I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(S)$.

On doit ensuite exprimer l'intensité diffusée en unités électrons. Nous exposerons deux méthodes qui permettent d'effectuer cette mise à l'échelle, nous les comparerons sur un exemple précis.

La connaissance de l'intensité corrigée, exprimée en unités électrons $I_{\text{exp}}^{\text{n}}(S)$ permet de construire la fonction interférence expérimentale :

$$i(s) = \frac{I_{\text{exp}}^{\text{n}}(s) - [P^2(s) + C(s)]}{P^2} \quad (6.1)$$

Nous envisagerons enfin le passage de la fonction interférence à la fonction de distribution par le calcul de l'intégrale de Fourier-Bessel.

Nous examinerons le rôle de divers facteurs de convergence sur les effets de diffraction, ce qui nous permettra de définir la meilleure méthode pour obtenir une fonction de distribution correcte.

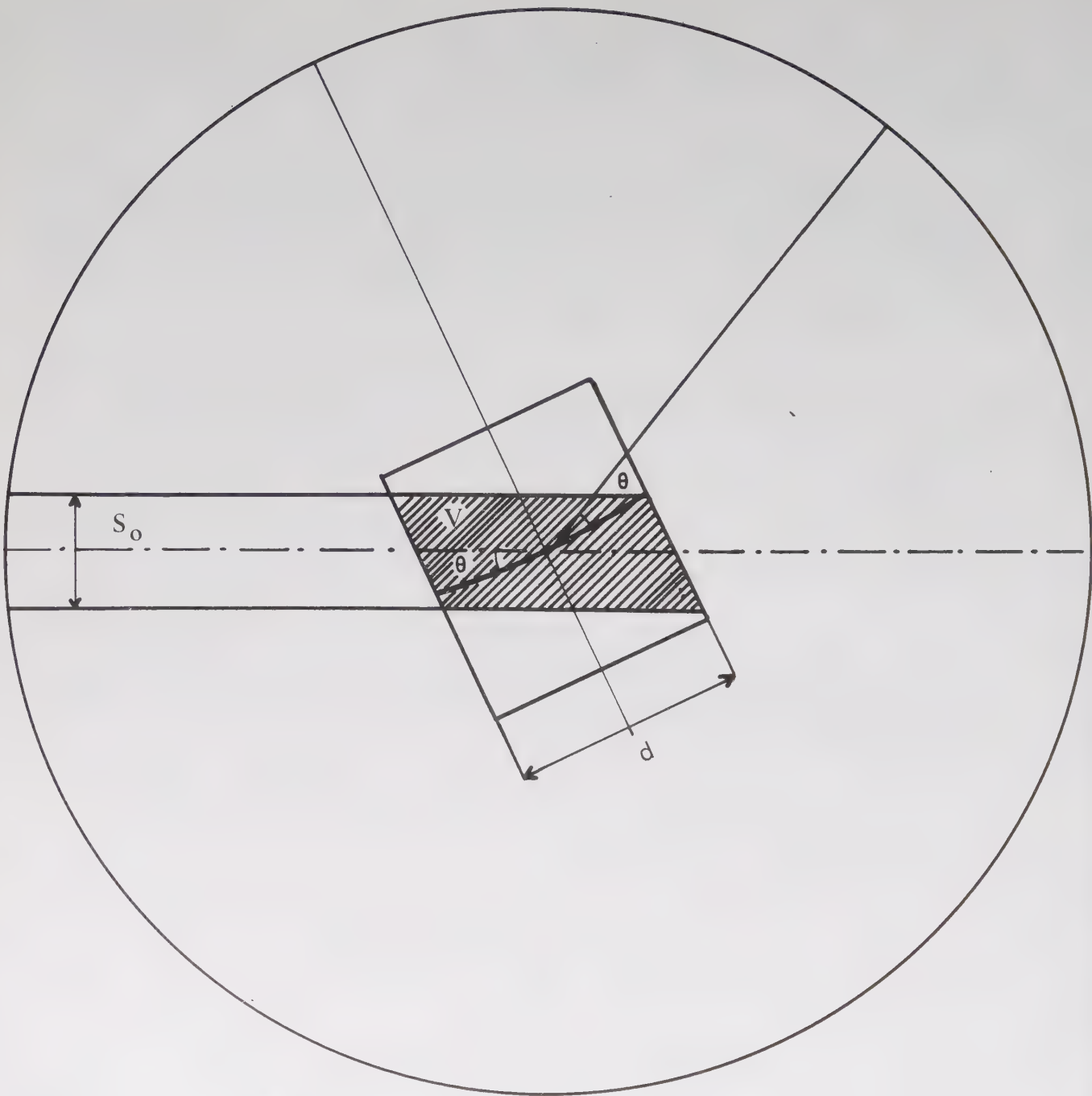


FIG. 14 LE VOLUME DIFFUSANT

En fin de chapitre, nous calculerons, une fonction de distribution pour deux valeurs de la borne supérieure de l'intégrale ; nous comparerons chacune des fonctions à la fonction $z'_k(r)$ correspondante, qui permet de localiser les pics secondaires de diffraction. Cette étude nous permettra de juger de la validité de certains résultats bibliographiques.

1-CORRECTIONS LIEES A LA GEOMETRIE DU MONTAGE

Les courbes d'intensité mesurée doivent être corrigées de l'absorption et de la polarisation. Le montage est un montage par transmission avec pseudo-focalisation du rayonnement diffusé (type Bragg Brentano). Le faisceau a un angle d'ouverture assez petit. La condition de focalisation est remplie pour des plans perpendiculaires aux faces d'entrée de la préparation.

Soit S_0 la section droite du faisceau supposé parallèle.

d l'épaisseur de la préparation.

θ l'angle du faisceau incident avec la normale à la face d'entrée de l'échantillon (fig. 14).

1) - Correction d'absorption :

Le trajet des rayons à l'intérieur de la matière diffusante est $d/\cos\theta$, l'absorption est $\exp(-\mu \rho d/\cos\theta)$

μ coefficient massique d'absorption.

ρ densité du liquide.

2) - Correction du volume diffusant : (1)

Si on suppose le faisceau incident parallèle, l'expression du volume diffusant est $V = S_0 d / \cos \theta$. L'intensité diffusée peut se mettre sous la forme :

$$\frac{E\omega}{I_0} = Q(\theta) \cdot V e^{-\mu_e d / \cos \theta} = Q(\theta) \frac{S_0 d}{\cos \theta} e^{-\mu_e d / \cos \theta} \quad (6.2)$$

Q est un facteur lié au pouvoir diffusant de la matière dans des plans perpendiculaires aux fenêtres de l'échantillon. L'intensité diffusée sera maxima lorsque :

$$\frac{d}{\cos \theta} e^{-\mu_e d / \cos \theta}$$

sera maximum.

Si on pose : $t = d / \cos \theta$, $t e^{-\mu_e t}$ est maximum lorsque $t = 1 / \mu_e$; pour $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, d doit être de l'ordre de 2mm.

$$\text{P.A.A.} : \mu = 5,85, \quad \rho = 1,15$$

Pour $\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$, d doit être au moins égal à 4 mm.

$$\mu = 0,74.$$

Nous avons effectué des corrections relatives d'absorption. L'expression de l'intensité diffusée dans la direction du faisceau incident ($\theta = 0$) est :

$$\frac{E\omega}{I_0} = Q(0) S_0 d e^{-\mu_e d}$$

Le facteur de correction est alors de la forme :

$$\frac{1}{\cos \theta} \cdot e^{-\mu e^d \left(1 - \frac{1}{\cos \theta}\right)}$$

3) - Correction de polarisation : (2)

Le faisceau incident réfléchi par le monochromateur est partiellement polarisé. Dans le cas présent, les rayons incidents réfléchis d'abord par le monochromateur puis par la préparation sont dans le même plan.

Le facteur de polarisation se met sous la forme :

$$k = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

α est l'angle de Bragg pour la réflexion $(10\bar{1}1)$ du quartz

θ est l'angle de la normale à la face d'entrée avec la direction du faisceau incident.

2-MISE A L'ECHELLE DES COURBES D'INTENSITE

Les courbes d'intensité expérimentale, corrigées de l'absorption et de la polarisation, doivent être comparées à l'intensité diffusée par un élément diffusant qui peut être l'atome ou la molécule.

On distingue deux méthodes principales, l'une basée sur les propriétés de la fonction interférence ; l'autre sur la conservation de l'intensité diffusée.

1) - Normalisation aux grands angles :

Lorsque S est assez grand, la fonction interférence $Z(S)$ cesse d'osciller (3), l'intensité diffusée par un élément de facteur de structure F , soit $F^2(S)$ tend vers la somme des intensités diffusées par ses atomes, diffusant indépendamment les uns des autres :

$$\sum_j f_j^2(s)$$

On peut alors écrire :

$$\sum f_j^2(s) + C(s) = k I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(s) \quad (6.3)$$

La mise à l'échelle pour des raisons évidentes de précision, ne peut être effectuée pour une seule valeur de S ; on peut calculer K pour un certain nombre de valeurs de S et faire la moyenne des valeurs obtenues.

Il est préférable d'intégrer entre deux valeurs de S choisies à l'avance :

$$\int_{S_{\text{MIN}}}^{S_{\text{MAX}}} \left[\sum f_j^2(s) + C(s) \right] ds = k \int_{S_{\text{MIN}}}^{S_{\text{MAX}}} I_{\text{exp}}^{\text{cor}}(s) ds \quad (6.4)$$

La constante K est alors appelée constante de normalisation aux grands angles

2) - Méthodes basées sur la conservation de l'intensité diffusée :

L'égalité de Parseval exprime en diffusion la conservation de l'intensité diffusée :

$$\int_0^\infty I(s) 4\pi s^2 ds = \sum_j \int_0^\infty f_j^2(s) \cdot 4\pi s^2 ds \quad (6.5.1)$$

Elle peut permettre de calculer un coefficient de mise à l'échelle K_3 , tel que :

$$k_3 \int_0^{S_{MAX}} I_{exp}^{cor}(s) s^2 ds = \int_0^{S_{MAX}} \left[\sum f_j^2(s) + C(s) \right] s^2 ds \quad (6.5.2)$$

S_{MAX} désigne la plus grande valeur de S pour laquelle on peut mesurer $I(S)$, compte tenu des conditions expérimentales.

Suivant la symétrie du milieu, on pourra écrire des relations de même type exprimant la conservation de l'intensité dans le plan équatorial de l'espace réciproque :

$$k_2 \int_0^{S_{MAX}} I_{exp}^{cor}(s) s ds = \int_0^{S_{MAX}} \left[\sum f_j^2(s) + c(s) \right] s ds \quad (6.5.3)$$

ou dans une direction donnée :

$$k_1 \int_0^{S_{MAX}} I_{exp}^{cor}(s) ds = \int_0^{S_{MAX}} \left[\sum f_j^2(s) + C(s) \right] ds \quad (6.5.4)$$

Les relations de ce type ne conduiront à un facteur de mise à l'échelle significatif que si le rapport des deux intégrales a atteint sa valeur limite.

Nous allons discuter la validité des deux méthodes sur un exemple précis.

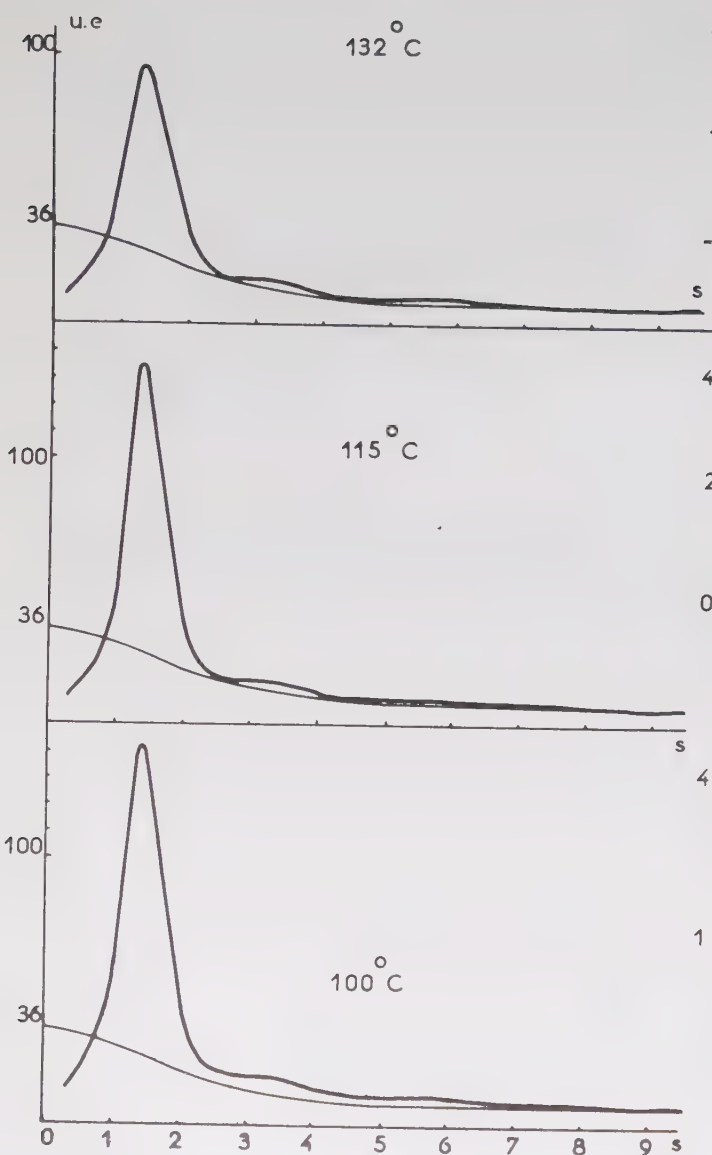
3-CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES (PARA-AZÓXYANISOLE 100°C)

L'intensité diffusée, mesurée dans la section équatoriale de l'espace réciproque, corrigée de l'absorption et de la polarisation, doit être exprimée en unités électrons.

PARA AZOXY ANISOLE. DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES D'ATOMES

FIG. 15

$I_{\text{exp}}^n(s)$



$\dot{L}(s)$

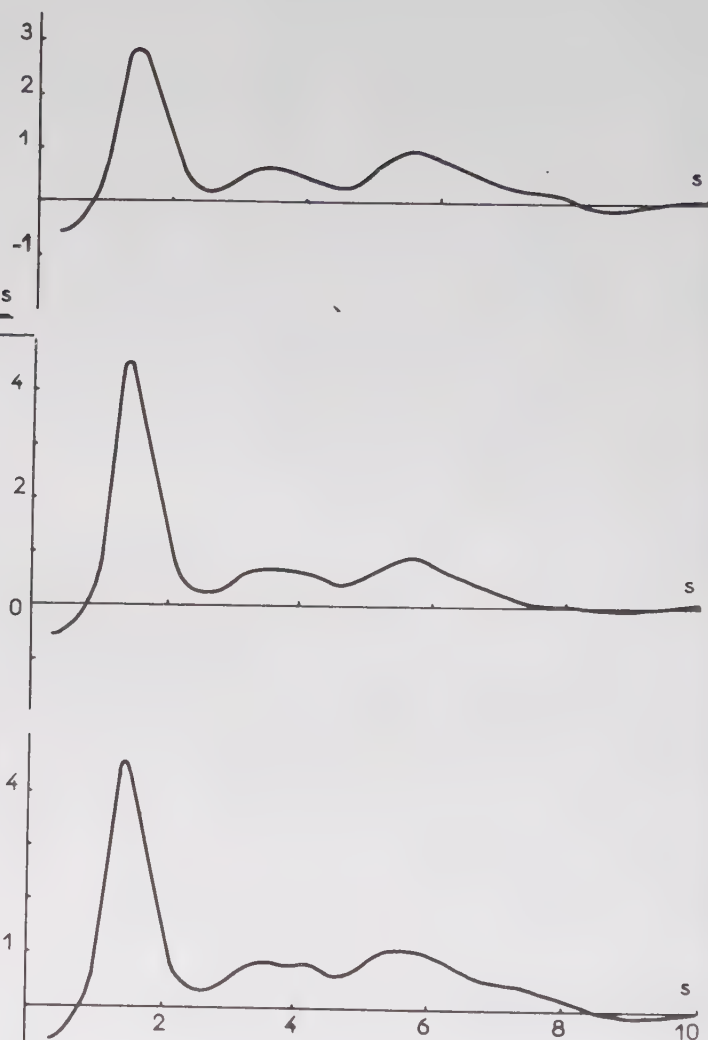


FIG. 16 fonction interférence expérimentale

1) - Mise à l'échelle aux grands angles de diffusion :

Nous avons calculé le coefficient de normalisation aux grands angles, pour diverses valeurs de S_{MIN} , borne inférieure de l'intégrale (6.4), comprise entre 8 et $12 \text{ \AA}^{-1}$; la borne supérieure de l'intégrale est $S_{\text{MAX}} = 12 \text{ \AA}^{-1}$. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

On constate que les valeurs de K obtenues sont sensiblement identiques, pour les intégrales en dS , SdS et S^2dS . La précision de cette méthode, dépend de la précision de la mesure des intensités aux grands angles, c'est là son inconvénient majeur puisque ces intensités sont faibles, et soumises à des corrections importantes d'absorption et surtout de polarisation.

Tableau 1
=====

$S_{\text{MIN}} \quad S_{\text{MAX}}$	K_1	K_2	K_3
8,16 - 12	0,0549	0,0551	0,0552
8,96 - 12	0,0559	0,0559	0,0559
9,76 - 12	0,0558	0,0559	0,0559
10,56 - 12	0,0558	0,0558	0,0558
11,36 - 12	0,0561	0,0561	0,0561

2) - Mise à l'échelle par la méthode de Vainshtein
(conservation de l'intensité diffusée) :

La relation (6.5.1) n'est valable en toute rigueur que lorsque la borne supérieure de l'intégrale tend vers l'infini. Nous avons calculé le coefficient de mise à l'échelle K , à l'intérieur du domaine de l'espace réciproque que nous pouvons explorer expérimentalement. Les résultats pour différentes valeurs de S_{MAX} comprises entre 5 et $12 \text{ \AA}^{-1}$ sont présentés dans le tableau 2.

Le coefficient K croît à peu près linéairement avec S entre 5 et $12 \text{ \AA}^{-1}$. L'application de la méthode de Vainshtein conduit donc à des valeurs systématiquement trop faibles du coefficient de mise à l'échelle.

Les deux méthodes doivent conduire au même coefficient de mise à l'échelle si elles sont appliquées dans des conditions satisfaisantes ; un bon accord entre les coefficients obtenus constituant un bon test de validité de la mise à l'échelle. Ici le rapport entre les coefficients est 1,14 ; l'accord assez moyen indique qu'il n'y a pas d'erreur fondamentale sur les intensités corrigées ; l'écart est seulement du au fait qu'on ne peut appliquer aucune des deux méthodes de façon totalement satisfaisante.

Une détermination plus précise du facteur de mise à l'échelle exigerait une exploration plus complète de l'espace réciproque. Un montage plus élaboré, avec lequel on pourrait effectuer des mesures d'intensité par transmission, puis par réflexion, permettrait sans doute d'effectuer des mises à l'échelle très précises.

Par la suite, nous calculerons une fonction cylindrique d'atomes à partir des intensités obtenues par les deux méthodes ce qui nous permettra de juger de l'influence du facteur de mise à l'échelle sur la fonction de distribu-

tion.

S_{MIN}	S_{MAX}	K_1	K_2	K_3
0,24	5,12	0,027	0,028	0,031
0,24	5,92	0,028	0,029	0,033
0,24	6,88	0,029	0,031	0,035
0,24	8	0,030	0,033	0,038
0,24	8,96	0,031	0,035	0,041
0,24	10,08	0,031	0,037	0,044
0,24	11,04	0,032	0,039	0,046
0,24	12	0,033	0,041	0,048

Tableau 2 : Mise à l'échelle par conservation de l'intensité
=====
diffusée.

4-CALCUL DU TERME OSCILLANT $h(r)$ DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION (P.A.A. 100°C)

$$h(r) = 2\pi r \left[z(r) - z_m \right] = r \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s i(s) \cdot J_0(sr) ds$$

Nous avons effectué le calcul de la fonction $h(r)$ avec différents facteurs de convergence : nous avons calculé l'intégrale :

$$r \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s i(s) \exp(-as^2) J_0(sr) ds$$

Pour différentes valeurs de a :

$a = 0,016$	$\exp(-as^2) = 0,1$	Pour $S = 12$
$a = 0,032$	$\exp(-as^2) = 0,01$	Pour $S = 12$
$a = 0,048$	$\exp(-as^2) = 0,001$	Pour $S = 12$

Le facteur de convergence a un double rôle, atténuer le poids des valeurs de $i(S)$ aux grands angles, et atténuer le rôle des effets de coupure, dus au fait que $i(S)$ n'a pas encore convergé pour $S = S_{\max}$.

1) - Calcul de la fonction $h(r)$ à partir de la fonction $i(S)$ obtenue par mise à l'échelle aux grands angles :

$$K = 0,056 \quad i(S_{\max}) = -0,13$$

1-1 - $a=0$ (fig. 17a) :

La fonction calculée sans facteur de convergence ($a = 0$) est totalement perturbée par les effets

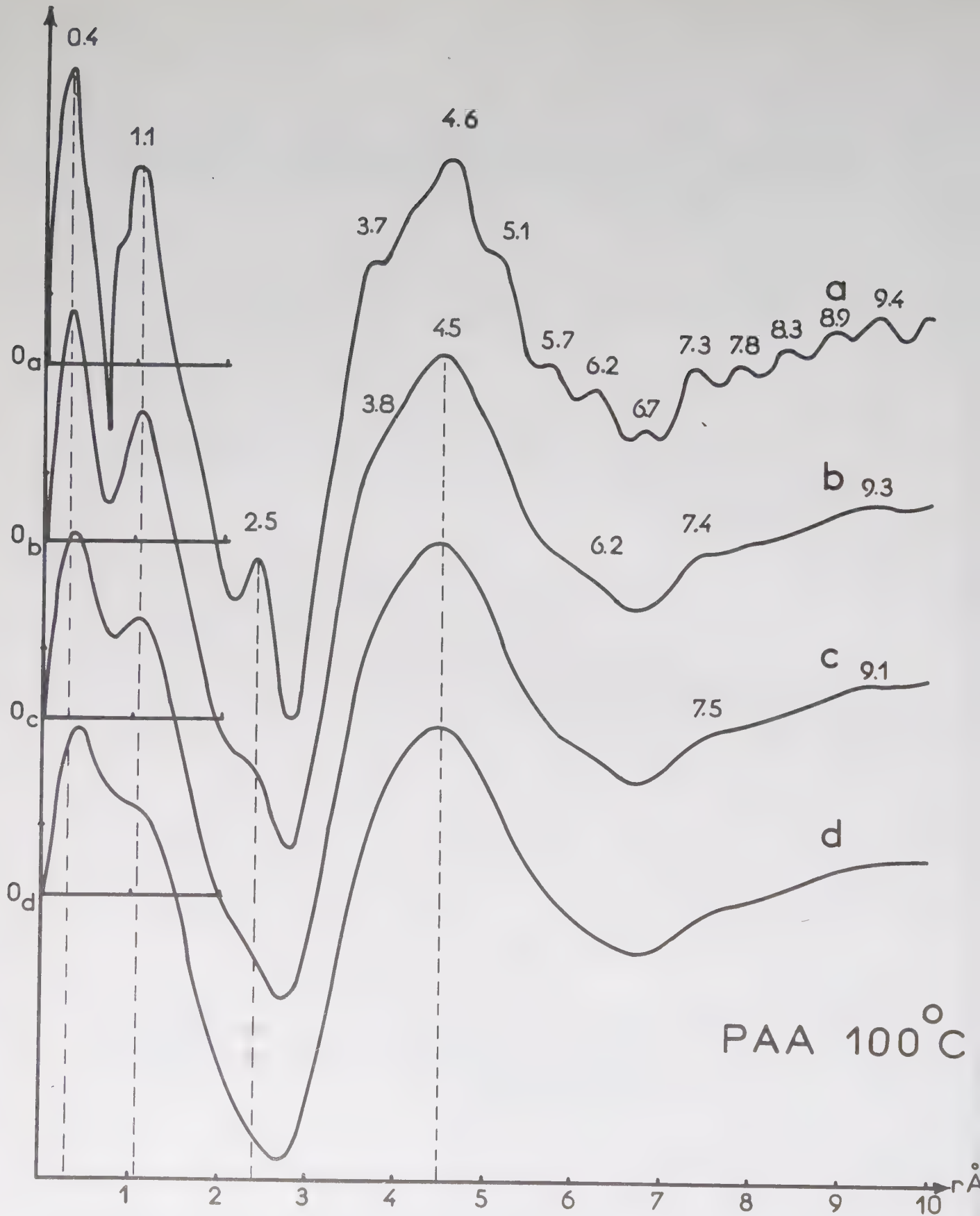


FIG.17 la fonction $h(r)$ (premiere methode)

de diffraction qui se manifestent par une oscillation pseudo-périodique de pseudopériode de $0,5 \text{ Å}$.

1-2 - $a=0,016$ (fig. 17b) :

Les effets de diffraction disparaissent de la fonction calculée, sauf au voisinage de $3,8 \text{ Å}$, $5,2$, $7,4$ et 8 Å .

1-3 - $a=0,032$ (fig. 17c) :

Il y a disparition totale des effets de diffraction ; la valeur de la fonction pour $r = 4,5 \text{ Å}$ est de 6 % inférieure à ce qu'elle était dans le cas précédent.

1-4 - $a=0,048$ (fig. 17d) :

L'application d'un facteur de convergence plus grand ($a = 0,048$) a pour seul effet de diminuer la hauteur du premier maximum à $4,5 \text{ Å}$. Il est donc inutile d'appliquer un facteur de convergence aussi fort.

Un facteur de convergence tel que $i(S)$ soit divisé par 100 pour $S = 12$ est suffisant pour éliminer les effets de diffraction.

2) - Calcul de la fonction $h(r)$ à partir de la fonction $i(S)$ obtenue après mise à l'échelle par la méthode de Vainshtein :

$$K = 0,048 \cdot i(S_{\text{MAX}}) = -0,7$$

$a = 0,016$ (fig. 18a) : on note le rôle prépondérant de l'effet de diffraction qui introduit une oscillation pseudoperiodique.

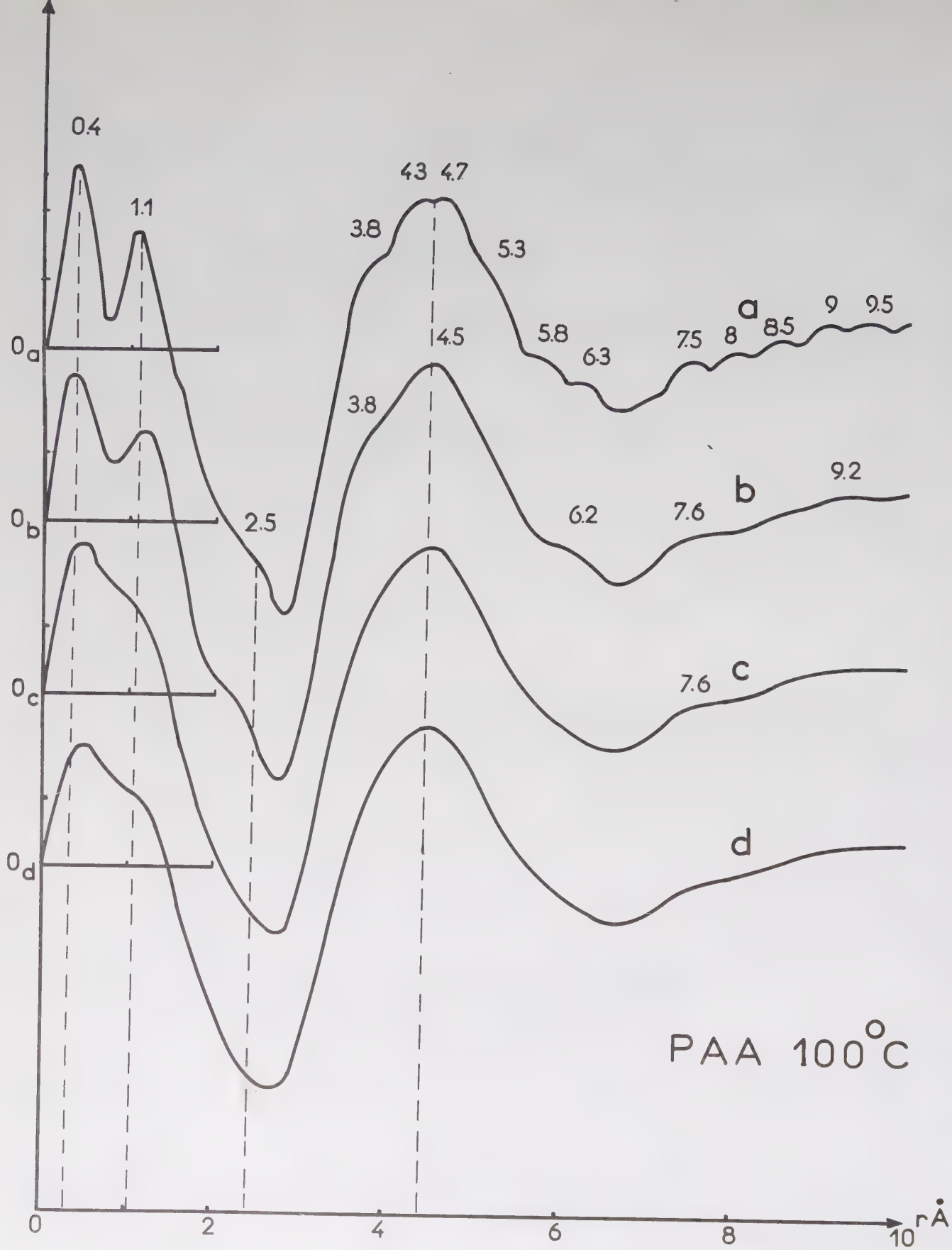


FIG.18 la fonction $h(r)$ (deuxieme methode)

$a = 0,016$; $i(S_{MAX}) = 0$; $S_{MAX} = 7,84$ (fig. 18b) :
les effets de diffraction sont atténués ; il reste toutefois
des contributions douteuses à $3,8 \text{ \AA}$, $6,1 \text{ \AA}$

$a = 0,032$; $i(S_{MAX}) = -0,7$; $S_{MAX} = 12$ (fig. 18c):
Les contributions dues aux effets de diffraction s'éliminent
complètement de la fonction $h(r)$.

largeur du pic principal à $4,5 \text{ \AA}$	$2,36 \text{ \AA}$
hauteur	$2,2$

$a = 0,048$; $i(S_{MAX}) = -0,7$; $S_{MAX} = 12$ (fig. 18d) :

L'application de ce facteur de convergence ne fait
qu'atténuer la hauteur du maximum principal ; elle est sans
grande influence sur la largeur du pic a (largeur $2,4 \text{ \AA}$,
 $h=2,05$)

On en conclut que dans le cas considéré, un facteur
de convergence $a = 0,032$, tel que $i(S)$ soit divisé par 100 à
 $S = 12 \text{ \AA}^{-1}$ est suffisant pour assurer la convergence de l'in-
tégrale et éliminer les effets de diffraction. $i(S)$ est alors
multiplié par 93/100 pour $S = 1,52$ (maximum principal).

On remarque que la valeur du facteur de convergence
permettant d'éliminer les effets de diffraction est liée à la
valeur absolue de $i(S_{MAX})$.

Ces effets disparaissent lorsque	$i(S_{MAX}) \sim 0,01$
	$i(S_{MAX}) = -0,13 \quad a=0,016$
	$i(S_{MAX}) = -0,7 \quad a=0,032$

Des mises à l'échelle très soignées, effectuées pour
des valeurs plus grandes de la borne supérieure de S_{MAX} , per-
mettraient donc d'ajuster de façon plus précise les courbes
d'intensité et conduiraient à des valeurs de $i(S_{MAX})$ de l'ordre
de 0,01 ; on pourrait alors calculer la fonction $h(r)$ avec des
facteurs de convergence beaucoup plus faibles.

Chacune des deux méthodes nous permet de choisir la meilleure fonction $h(r)$, c'est-à-dire, celle sur laquelle on a pu éliminer les effets de diffraction sans trop nuire à la forme de la fonction (élargissement et aplatissement minimum des pics).

La comparaison des deux meilleures fonctions obtenues montre que les hauteurs des maximums principaux diffèrent de 13. % et que les largeurs ne diffèrent que de 2 %.

5-CALCUL D'UNE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES POUR DEUX VALEURS DE LA BORNE SUPERIEURE $S = 8,28$ ET $S = 11,92 \text{ \AA}^{-1}$

Ce paragraphe constitue une vérification des résultats établis au chapitre III § 3.

Nous comparons la fonction de distribution à la fonction $z'_k(r)$ qui donne la position des pics de diffraction.

$S = 8,28 \text{ \AA}^{-1}$: mise à l'échelle par la méthode de Vainshtein sur l'intervalle $0,24 ; 8,28 \text{ \AA}^{-1}$.
Coupe de $i(S)$ pour S_M tel que $i(S_M) = 0$, pas de facteur de convergence (fig. 19a).

$S = 11,92$: mise à l'échelle par la même méthode sur l'intervalle $0,24 ; 11,92 \text{ \AA}^{-1}$.
Coupe de $i(S)$ pour S_M tel que $i(S_M) = 0$ (fig. 19b).

La comparaison des résultats obtenus est particulièrement significative :

- Les maximums à $3,7 \text{ \AA}$ et $5,9 \text{ \AA}$, sur la distribution calculée pour $S = 8,28$ correspondent aux deux premiers pics secondaires dus à l'effet de diffraction. La position du maximum vrai est à $4,6 \text{ \AA}$.

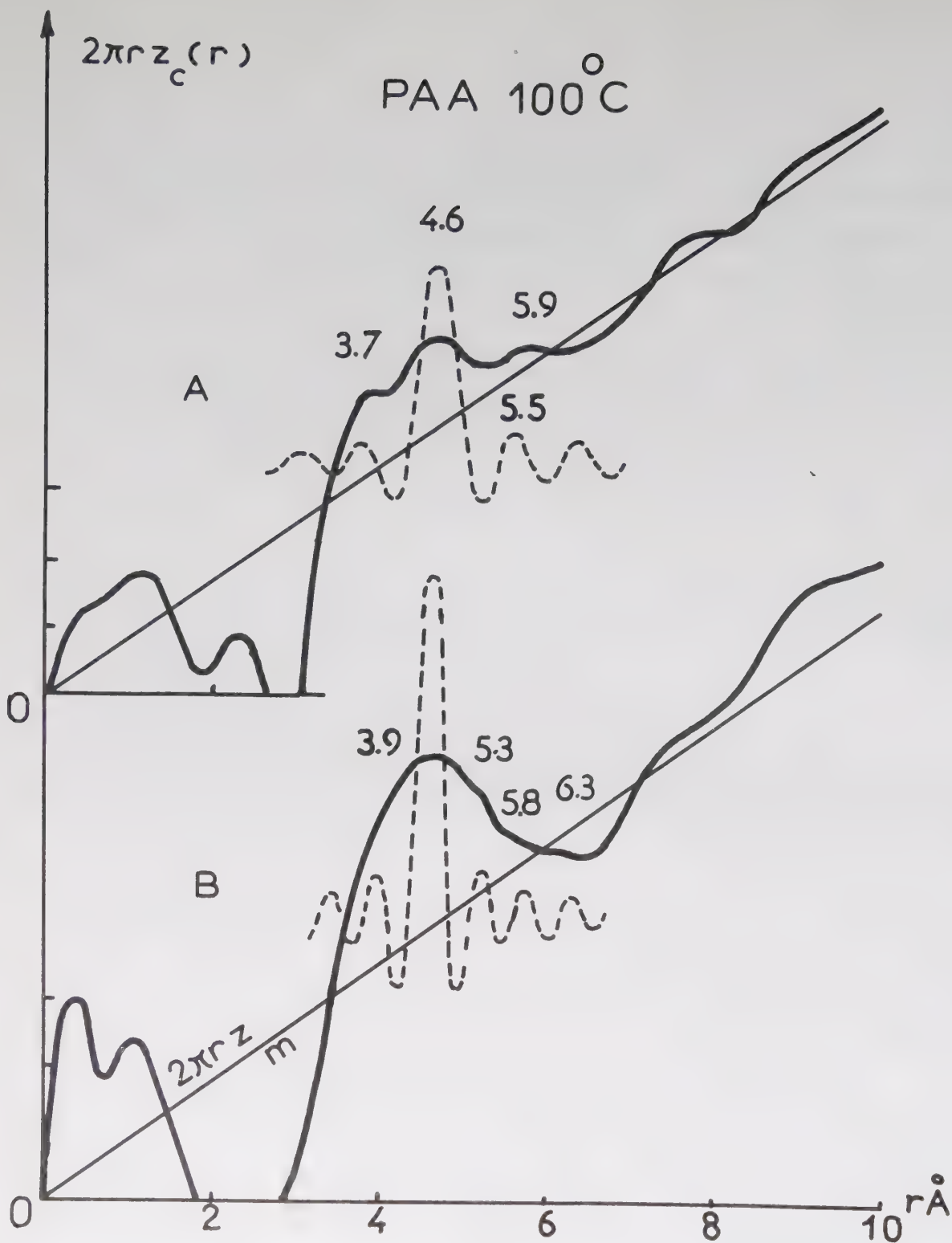


FIG.19 INFLUENCE DE L'EFFET DE DIFFRACTION
sur les distributions cylindriques d'atomes

A $s_M = 8.28$

B $s_M = 11.92$

- Les maximums à $3,7 \text{ \AA}$ n'apparaît pas sur la distribution calculée pour $S = 11,92$. On trouve néanmoins, de légères oscillations à $5,3$; $5,8$ et $6,3 \text{ \AA}$, qui correspondent au premier, deuxième et troisième maximum de la fonction $z'_k(r)$.

Pour des valeurs trop faibles de S_{MAX} , borne supérieure de l'intégrale, l'allure de la fonction de distribution est déterminée par l'effet de diffraction dû à la limitation de l'espace réciproque. Elle n'est absolument plus caractéristique de la structure de l'état nématique.

Nous arrivons donc à une conclusion extrêmement importante. On ne peut obtenir des résultats corrects que si la borne supérieure est suffisamment élevée.

On peut maintenant examiner la validité des résultats publiés à ce jour sur les distributions d'atomes (4, 5), ces résultats sont ceux de l'école soviétique.

La valeur de la borne supérieure de l'intégrale paraît être de l'ordre de $7 \text{ \AA}^{-1}$ dans le meilleur des cas (c'est une estimation que l'on peut faire d'après les publications).

Au lieu de présenter un seul maximum au voisinage de $4,6 \text{ \AA}$, ces fonctions présentent trois maximums consécutifs et sont analogues à la fonction de distribution ($S_{\text{MAX}} = 8,28$).

Ces fonctions ne sont donc pas caractéristiques de la structure de l'état nématique. En particulier, le maximum à $3,7 \text{ \AA}$ qu'on attribue généralement à la plus courte distance d'approche entre molécules voisines, disparaît des fonctions de distribution si S_{MAX} est assez grand ($S_{\text{MAX}} = 12$).

On constate donc qu'il n'existe aucun résultat numérique correct concernant les distributions cylindriques d'atomes. Nous nous proposons donc de déterminer les distributions cylindriques d'atomes pour les corps nématiques de la série 4-4' di-alkoxy-azoxybenzènes.

Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude de la phase nématique du para-azoxyanisole ; l'étude du para-azoxyphénétol est actuellement en cours.

-O-O-O-O-

Chapitre VII

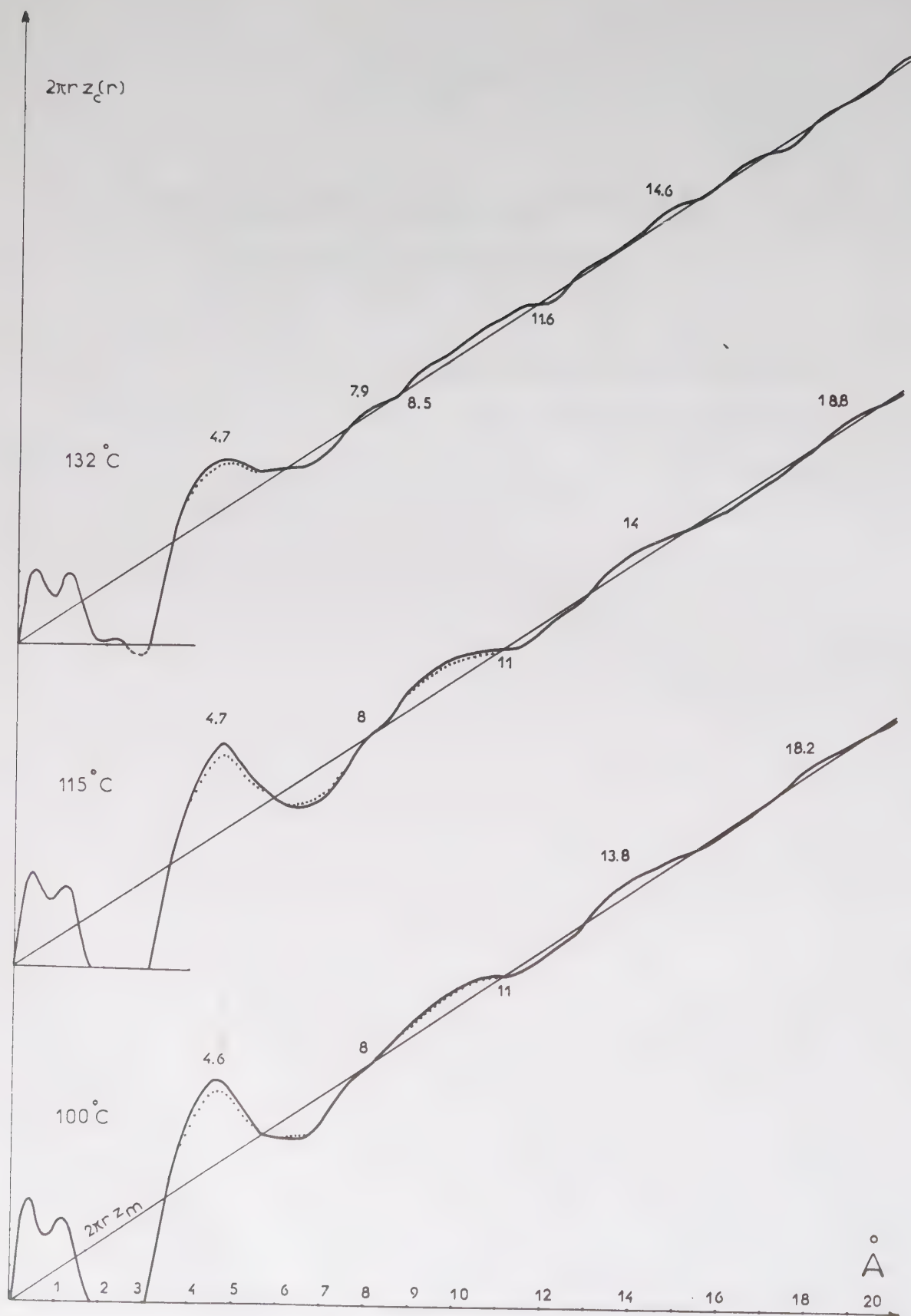
LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE

D'ATOMES DU PARA-AZOXYANISOLE

- 1 - INTERPRETATION DES DISTRIBUTIONS D'ATOMES
- 2 - AIRE SOUS LE PREMIER PIC - NOMBRE DE COORDINATION
- 3 - DECOMPOSITION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE
D'ATOMES EN UNE SOMME DE FONCTIONS DE GAUSS
- 4 - INTERPRETATION

-0-0-0-0-

FIG. 20 PAA distributions cylindriques d'atomes



Nous avons calculé les fonctions de distribution cylindrique d'atomes du para-azoxy-anisole aux trois températures : 132°C , 115°C , 100°C , en tenant compte des résultats du chapitre précédent.

Ces fonctions sont représentées sur la figure (20) pour les valeurs de la variable r , comprises entre 0 et 20 Å.

Entre 0 et 10 Å , nous avons tracé les fonctions obtenues par les deux méthodes de mise à l'échelle (mise à l'échelle aux grands angles de diffusion en traits pleins, mise à l'échelle par la méthode de conservation de l'intensité diffusée en traits pointillés).

Nous précisons dans le tableau suivant, la position des maximums des fonctions ainsi que la position des zones excédentaires.

P.A.A. - Distributions cylindriques d'atomes

	Position des maximums (r en Å)				
132°C	4,7	7,9	9,2	14,6	
115°C	4,7	7,8	9,6	14	18,8
100°C	4,6	7,5	9,5 à 10,6	13,8	18,2
	Zones excédentaires				
132°C	3,5 à 6	7,6 à 8	8,5 à 11,6	14 à 15	
115°C	3,5 à 5,9		8 à 11	13 à 15	18 à 19,6
100°C	3,5 à 5,5		8 à 11	13 à 15,1	17,6 à 18,7

1-INTERPRETATION DES DISTRIBUTIONS D'ATOMES

Les distributions d'atomes conduisent en principe, à des distances entre atomes, appartenant ou non à la même molécule, en projection sur le plan équatorial de l'espace objet. Elle contiennent donc toutes les paires r_{jk} des distances interatomiques, intramoléculaires et intermoléculaires.

Nous avons vu (chap. IV) qu'on traitait le milieu nématique comme un milieu à symétrie cylindrique. La plus grande des distances entre atomes d'une même molécule, en projection sur le plan équatorial est de l'ordre de $3,5 \text{ \AA}$, aussi est-il logique d'attribuer les pics de distances interatomiques de la fonction de distribution, correspondant à des valeurs plus grandes de r aux distances moyennes entre molécules, l'essentiel de l'information intramoléculaire étant localisée entre 0 et $3 \text{ \AA}$.

Les distributions d'atomes permettent alors de mettre en évidence une augmentation des distances moyennes entre molécules lorsque la température augmente.

On peut effectivement attribuer le maximum à $4,6 \text{ \AA}$ - $4,7 \text{ \AA}$ aux distances les plus probables, entre molécules voisines. Ce premier pic s'élargit et se déplace vers les valeurs plus grandes de r lorsque la température augmente ; il peut permettre de définir un premier cylindre de coordination.

Les multiples de $4,6 \text{ \AA}$ soit : $9,2$, $13,8$ et $18,4 \text{ \AA}$ conduisent à la position théorique des centres de gravité des pics successifs (distance la plus probable entre molécules pour le deuxième, troisième, quatrième cylindre de coordination). On met aisément en évidence les différents cylindres sur les fonctions calculées.

On obtient même le quatrième cylindre de coordination pour des températures telles 100°C et 115°C , alors qu'on ne le distingue pratiquement plus à 132°C , ce qui traduit une diminution du rayon d'interaction, donc de l'ordre dans la phase nématique.

Autrement dit, les distributions d'atomes sont des distributions de molécules. Elles présentent toutes les caractéristiques de fonctions de distribution de deuxième espèce (chap. I). Elles décrivent la distribution de molécules non ponctuelles en projection sur le plan équatorial de l'espace objet. Nous aurons une justification complémentaire de ce fait, en examinant l'aire sous le premier pic, correspondant aux distances entre molécules voisines.

2-AIRE SOUS LE PREMIER PIC - NOMBRE DE COORDINATION

La valeur des nombres de coordination est associée à la valeur des aires sous les différents pics de la fonction $2\pi r z(r)$; toutefois, le chevauchement des divers pics rend difficile leur résolution de manière précise.

On ne peut espérer résoudre que le premier pic correspondant au premier cylindre de coordination. On doit noter tout d'abord que seul le profil gauche de ce pic est très bien défini ; il présente une coupure nette (cut-off) due à l'impénétrabilité des molécules . La détermination du profil droit est beaucoup plus délicate ; on peut raisonnablement penser qu'il s'étend au moins jusqu'à la valeur symétrique par rapport à la position du pic, de la valeur du cut-off ; on peut alors définir un nombre de coordination sous le premier pic qu'on supposera symétrique.

Il n'existe pas une méthode unique de détermination du nombre de coordination ; il existe une méthode différente pour chaque détermination du profil droit du premier pic.

La méthode que nous avons décrite conduit toujours aux plus faibles valeurs du nombre de coordination, mais les valeurs obtenues ont l'avantage de ne pas dépendre de la philosophie de l'expérimentateur.

Nous avons donc déterminé le premier pic en traçant la symétrique de la fonction $2\pi r_z(r)$ par rapport à la droite $r = 4,6 \text{ \AA}$ ou $4,7 \text{ \AA}$.

Les aires ont été évaluées par pesée d'un papier à charge uniforme. L'aire sous le pic varie peu avec la température. Le nombre d'atomes trouvé est voisin de 16.

Ce nombre est, par définition le nombre d'atomes en projection sur le plan équatorial entre deux cylindres coaxiaux de rayons respectifs 3,1 et 6,1 $\text{\AA}$; il est lié au nombre de molécules entourant une molécule donnée. En effet, on peut placer l'origine sur la projection de chacun des atomes d'une molécule ; les atomes dont les distances à l'origine sont comprises entre 3,1 et 6,1 $\text{\AA}$ appartiennent alors en majorité à des molécules voisines.

Pour déterminer un nombre de coordination moléculaire, il faut déterminer un nombre moyen d'atomes dans une section moléculaire moyenne de la molécule.

La molécule de P.A.A. a une section très variable : on peut définir trois types de sections le long de l'axe. La plus grande est la section des cycles benzéniques : $6,2 \times 3,6 = 22,32 \text{ \AA}^2$ qu'on retrouve sur 55 % de la longueur de la molécule (17 $\text{\AA}$).

La section de la molécule au niveau du groupe azoxy est plus petite : $5,3 \times 3,6 = 19,08 \text{ \AA}^2$ et occupe 10 % de la longueur moléculaire.

Les sections aux extrémités de la molécule ont pour dimension moyenne $4 \times 3,6 = 14,4 \text{ \AA}^2$ et occupent 35 % de la longueur de la molécule.

On considère que dans le milieu nématique, il n'y a pas de corrélation entre les positions des centres de gravité moléculaires en projection sur l'axe d'isotropie, aussi dans un plan perpendiculaire à cet axe, doit-on retrouver les différentes sections avec un poids statistique qui est celui de leur présence le long de l'axe moléculaire.

On peut alors définir une section moléculaire moyenne :

$$\sigma_m = \frac{15}{100} \cdot 22 + \frac{35}{100} \cdot 14 + \frac{10}{100} \cdot 19 = 19 \text{ \AA}^2$$

Il reste à déterminer un nombre moyen d'atomes dans la section moyenne. On peut déterminer ce nombre à partir de la densité du liquide nématique. En effet, la densité ρ_0 , est liée au nombre d'atomes par unité de volume z_0 par la relation :

$$z_0 = \frac{\rho_0}{A_c m_H}$$

m_H est la masse de l'atome d'hydrogène

$A_c m_H$ est la masse de l'atome de carbone

Le nombre moyen par unité de surface est alors :

$$z_m = z_0^{2/3} = \left[\frac{1,155}{12 \cdot 1,66} \right]^{2/3} = 0,15 \text{ atomes / \AA}^2$$

Le nombre de molécules entourant une molécule donnée est alors :

$$\frac{16}{0,15 \cdot 19} = 5,7$$

Si l'on tient compte que la méthode choisie conduit à des valeurs par défaut du nombre de coordination, on peut estimer que dans la phase nématique chaque molécule est en-

tourée par six molécules.

L'aire sous le premier pic varie peu avec la température ; le nombre de molécules voisines d'une molécule donnée varie peu sur tout le domaine d'existence de la phase nématique, sauf peut être au voisinage immédiat du point de fusion isotrope ; le nombre de voisins suggère un arrangement hexagonal des centres moléculaires en projection sur le plan équatorial.

Ces résultats sont très encourageants, c'est à notre connaissance , la première fois que les distributions d'atomes, conduisent à une statistique apparemment plausible de la distribution des molécules dans le milieu nématique, et ceci est très important ; en effet, le calcul des distributions dites "d'atomes", mais qu'il faudrait appeler plutôt distributions de molécules non ponctuelles, ne supposent que la symétrie sphérique de l'atome, et évidemment la symétrie cylindrique du milieu, hypothèses qui paraissent correctement vérifiées pour une préparation monocristal liquide (préparation nématique orientée).

En particulier, l'apparition des différents cylindres de coordination en accord avec un modèle de distribution de deuxième espèce, dans le plan équatorial de l'espace, suggère d'aller plus loin dans cette voie ; aussi avons nous tenté une décomposition de la fonction de distribution en termes de fonctions gaussiennes.

3-DECOMPOSITION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES EN UNE SOMME DE FONCTIONS DE GAUSS

On ne peut représenter la fonction $2\pi r_z(r)$ qui tend vers l'infini avec r par une somme de fonction de Gauss

Aussi pour effectuer cette étude avons nous utilisé la fonction :

$$z_c(r) = z_m + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} s i(s) J_0(sr) ds$$

On observe alors un léger décalage de la position des maximums vers les petites valeurs de r (fig. 21).

Position des maximums de la fonction $z_c(r)$

132°C	4,5	6	7,8	9,2
115°C	4,5		7,8	9,2
100°C	4,4	6,2	7,4	9

Description de la méthode :

En prenant comme hypothèse de départ, la position et la hauteur h_1 du premier maximum (4,5 Å), ainsi que le profil gauche du premier maximum de la fonction de distribution, on peut déterminer un écart type Δ , qui est la demi-largeur du pic, prise à l'ordonnée $0,6.h_1$.

On supposera que le profil droit du premier pic est une gaussienne d'équation :

$$G_1(r) = h_1 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\Delta^2}\right)$$

en plaçant l'origine à $r = 4,5 \text{ Å}$

On pose en outre :

$$h_1 = \frac{k}{\Delta \sqrt{2\pi}}$$

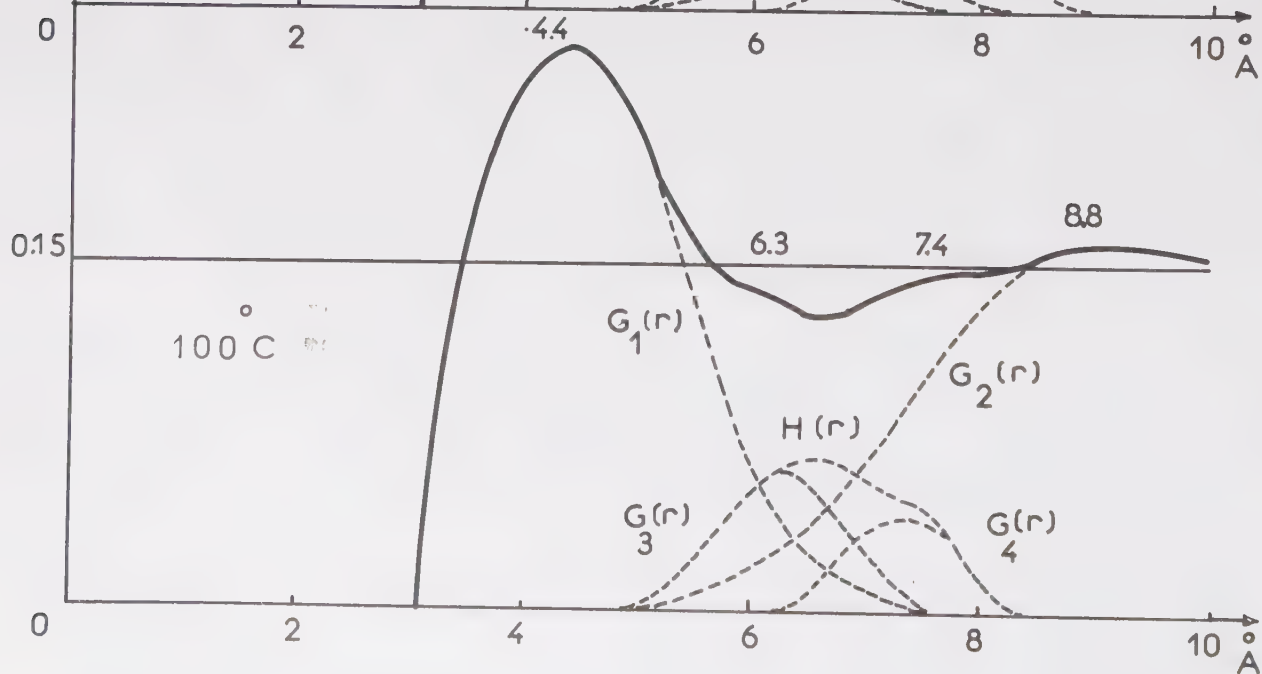
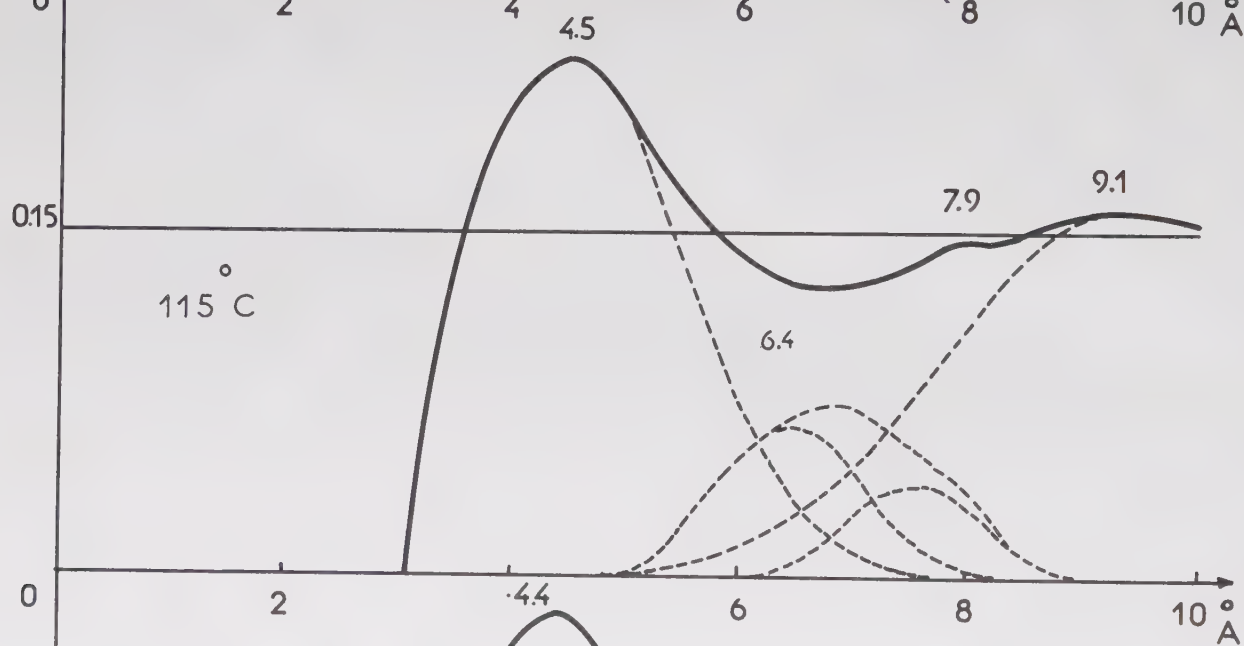
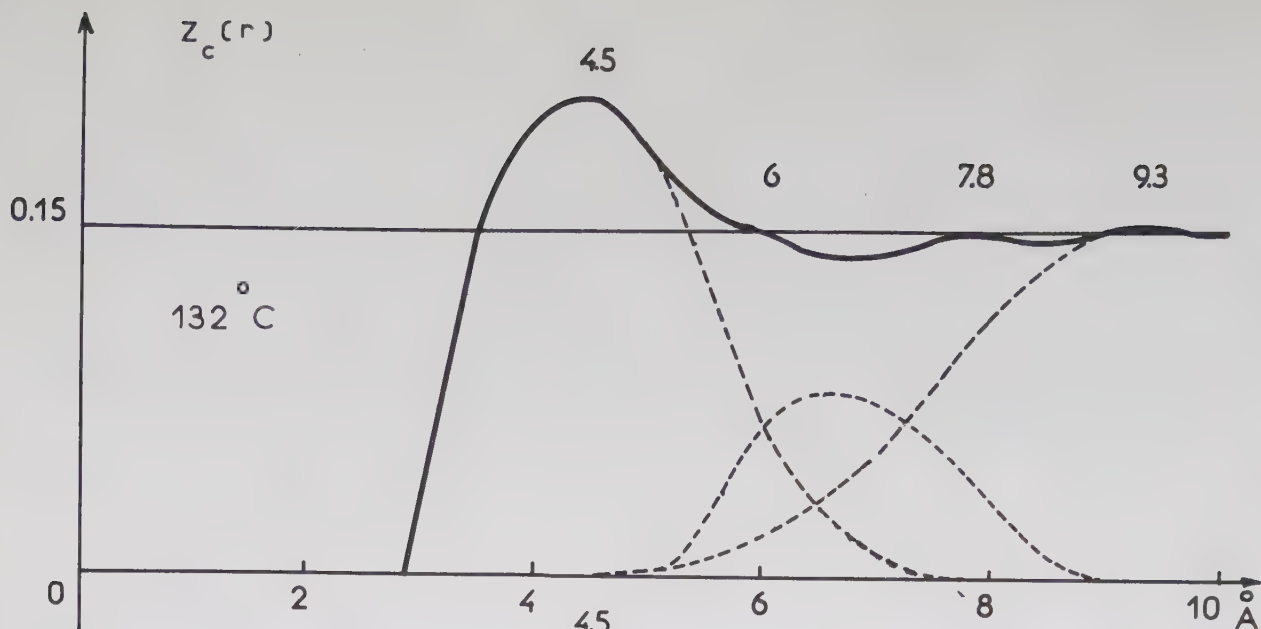
K est un facteur échelle qui permet de se ramener à l'équation normale de la gaussienne :

$$\frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{\Delta^2} \right)$$

La loi de distribution des premières voisines d'une molécule quelconque est donc donnée par une fonction, qui est la fonction expérimentale pour les valeurs négatives de r, et une fonction de Gauss pour les valeurs positives de r.

La loi de distribution des seconds voisins est pour une distribution de deuxième espèce, le carré de convolution de la fonction que nous venons de définir. Le calcul rigoureux de ce carré de convolution, par voie purement mathématique est pratiquement infaisable ; de toute façon, comme la loi proposée est mi-parabolique, et mi-gaussienne, le calcul fait intervenir des intégrales de fonctions de Gauss sur des intervalles finis, donc des fonctions type fonction erreur, dont on ne connaît que des solutions numériques. Nous nous proposons, dans un travail ultérieur, de calculer ce produit de convolution sur ordinateur, pour le moment nous supposons que la loi de distribution des seconds voisins est purement gaussienne, ce qui paraît physiquement très acceptable.

On exprimera alors le second cylindre de coordination sous la forme d'une gaussienne $G_2(r)$ d'écart type $\Delta\sqrt{2}$ et de hauteur $h_1/\sqrt{2}$; on peut alors retrancher la somme des deux fonctions $G_1(r)$ et $G_2(r)$ de la fonction de distribution.



La fonction de r ainsi obtenue, peut être elle-même décomposée en deux pics gaussiens (fig. 21).

$$z_c(r) - [G_1(r) + G_2(r)] = H(r)$$

$$H(r) = G_3(r) + G_4(r)$$

P.A.A. 100°C

$G_1(r)$	$h_1 = 0,23$	$\Delta = 1$	$r = 4,4$
$G_2(r)$	$h_2 = 0,16$	$\Delta = \sqrt{2}$	$r = 8,8$
$G_3(r)$	$h_3 = 0,06$	$\Delta = 0,6$	$r = 6,3$
$G_4(r)$	$h_4 = 0,04$	$\Delta = 0,5$	$r = 7,4$

P.A.A. 115°C

$G_1(r)$	$h_1 = 0,23$	$\Delta = 1$	$r = 4,5$
$G_2(r)$	$h_2 = 0,16$	$\Delta = \sqrt{2}$	$r = 9$
$G_3(r)$	$h_3 = 0,065$	$\Delta = 0,65$	$r = 6,5$
$G_4(r)$	$h_4 = 0,04$	$\Delta = 0,5$	$r = 7,6$

P.A.A. 132°C

$G_1(r)$	$h_1 = 0,21$	$\Delta = 1$	$r = 4,5$
$G_2(r)$	$h_2 = 0,154$	$\Delta = \sqrt{2}$	$r = 9$
$G_3(r)$	-	-	$r = 6$
$G_4(r)$	-	-	$r = 7,8$

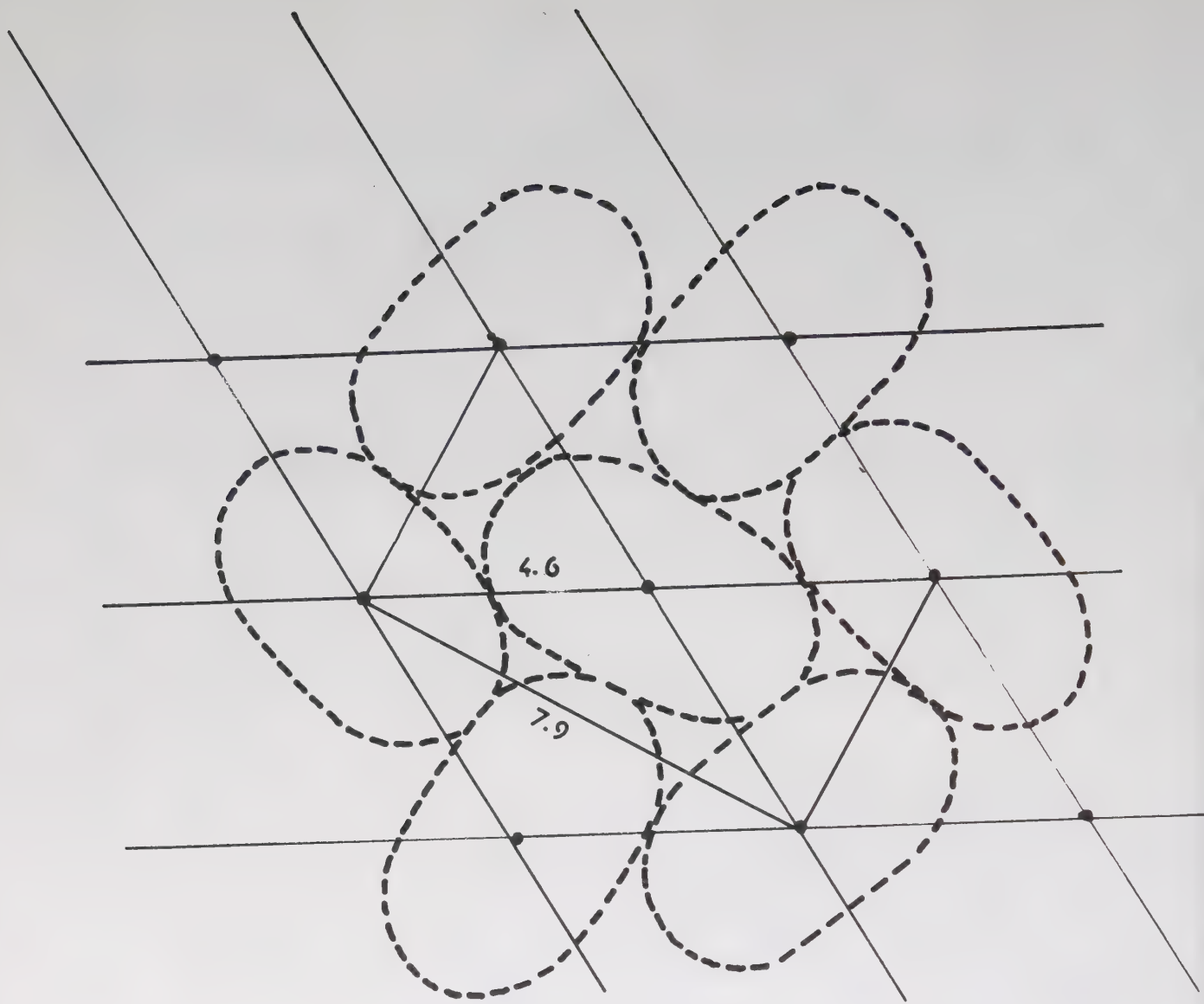


FIG. 22 LE MODELE HEXAGONAL

4-INTERPRETATION

La décomposition de la fonction de distribution d'atomes en une somme de fonctions gaussiennes fait apparaître quatre contributions essentielles.

Les contributions à $4,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ et $9 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ par exemple, constituent l'hypothèse de départ permettant de définir les deux premiers cylindres de coordination.

On peut donc imaginer que les molécules sont placées aux sommets et au centre d'un hexagone régulier inscrit dans un cercle de rayon $4,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (fig. 22).

On peut ainsi définir un réseau plan hexagonal ; la construction des différents cercles de coordination (section du cylindre par le plan équatorial) fait apparaître en plus des multiples de $4,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, un cercle dont le rayon est $4,5 \times \sqrt{3} = 7,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$.

Un modèle plan hexagonal permet donc d'interpréter les pics G_1 , G_2 et G_4 comme les pics d'une même fonction statistique de distribution.

L'allure générale des fonctions de distribution d'atomes s'explique de façon satisfaisante si on admet un arrangement hexagonal des molécules dans un plan perpendiculaire à l'axe du paquet. Ce modèle conduit à un empilement très compact des molécules. Seul le pic $G_3(r)$ n'appartient pas au modèle de structure que nous venons de définir ; son interprétation paraît très délicate.

Il peut d'abord provenir d'un défaut de précision sur $G_1(r)$ et $G_2(r)$ car il est placé à la moyenne de leurs positions respectives. On peut aussi penser qu'il provient des paquets de molécules très inclinées sur l'axe d'isotropie.

En effet, les fonctions de distribution cylindrique sont calculées à partir de l'intensité diffusée dans la section équatoriale de l'espace réciproque.

Nous avons vu que toutes les molécules qui diffusent par processus intermoléculaire participent à la diffusion équatoriale aussi la fonction de distribution calculée peut apparaître comme la superposition des statistiques d'ordre à courte distance de l'ensemble des paquets de molécules, quel que soit leur angle θ avec l'axe d'isotropie ; or, nous avons signalé, lors de l'étude des sections obliques, que l'anneau principal se déplaçait vers les petits angles ce qui correspond effectivement à une augmentation des distances moyennes entre molécules dans les paquets très inclinés sur l'axe d'isotropie.

Mis à part ce point particulier précis pour lequel il paraît difficile de proposer une interprétation très sûre, on peut conclure que les fonctions de distribution d'atomes que nous avons obtenues ont toutes les caractéristiques de distribution de molécules non ponctuelles et permettent de décrire l'ordre à courte distance dans la phase nématique par un para-cristal à deux dimensions.

Chapitre VIII

LES DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES

D'AXES MOLECULAIRES

- 1 - CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION D'AXES DE MOLECULES
- 2 - LES HYPOTHESES DE STRUCTURE DE LA MOLECULE
- 3 - LES DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES DU P.A.A. $\alpha=0,032$
- 4 - COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS D'ATOMES ET D'AXES DE MOLECULES (P.A.A. 100°C)
- 5 - DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES P.A.A. 100°C , 115°C , 132°C
- 6 - VALIDITE DES DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES

- 0 - 0 - 0 - 0 -

Les distributions cylindriques d'atomes conduisent à une loi de distribution des molécules dans le plan équatorial de l'espace objet ; leur allure générale est guidée par la loi de distribution des molécules, mais elles contiennent en plus de la loi de distribution des centres moléculaires, la loi de distribution de toutes les paires d'atomes de deux molécules différentes, en projection sur le plan équatorial, ce qui entraîne un manque de résolution aux petites valeurs de r .

L'intérêt d'une distribution d'axes de molécules, serait d'obtenir uniquement la loi de distribution, des centres moléculaires. Nous avons énoncé, dans le chapitre II, les conditions de validité des distributions moléculaires ; elles ne sont, en toute rigueur, valables que pour des molécules centrées en projection, dont les sections sont quasi circulaires.

Considérons la molécule de para-azoxyanisole ; la section perpendiculaire à la direction d'allongement, n'est pas constante sur toute la longueur de la molécule : la plus grande des sections correspond à la section du cycle benzénique, dont les dimensions extrêmes sont 3,6 et 6,7 Å.

Si on prend comme distance moyenne entre molécules, la distance correspondant au maximum du premier pic des distributions d'atomes, soit 4,6 Å, on conçoit que les contacts qui vont s'établir entre les molécules voisines seront essentiellement guidés par la forme géométrique de la section moléculaire ; l'orientation d'une molécule, dont l'azimuth est fixé à un instant donné, détermine les contacts qui pourront s'établir avec cette molécule ; on ne peut donc pas parler d'indépendance des probabilités d'orientation aux petites valeurs de r .

Nous allons toutefois examiner dans ce chapitre, la méthode expérimentale de détermination des distributions d'axes de molécules, et l'appliquer à l'étude de la phase nématique du para-azoxyanisole. En effet, cette méthode introduite par B. K.

VAINSHTEIN est abondamment utilisée par I.G. CHISTYAKOV et ses élèves (1), aussi est-il important d'examiner les résultats qu'elle permet d'obtenir.

Il sera, en particulier, intéressant de comparer les résultats obtenus à la fonction de distribution d'atomes.

1-CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION D'AXES DE MOLECULES

La fonction de distribution cylindrique d'axes moléculaires :

$$2\pi rz_{cm}(r) = 2\pi rz_{mM} + r \int_0^{\infty} i(s) J_0(sr) s ds \quad (2.25)$$

peut être calculée si on connaît l'expression de la fonction interférence expérimentale

$$i(s) = \frac{I_{exp}^n(s) - [\overline{F_M^2}(s) + C(s)]}{\overline{F_M^2}(s)}$$

$I_{exp}^n(s)$ est obtenu à partir de l'intensité équatoriale, corrigée de l'absorption et la polarisation, en écrivant qu'il y a conservation de l'intensité diffusée par une molécule dans le plan équatorial de l'espace réciproque (chap. I) ; $C(s)$ désigne l'intensité Compton.

La détermination de $i(s)$ nécessite la connaissance des expressions de $\overline{F_M^2}(s)$ et $\overline{F_M}(s)$, donc une hypothèse sur la structure de la molécule.

Le modèle de structure moléculaire est généralement choisi d'après les principes élémentaires de stéréochimie. Les positions atomiques sont déduites par des notions d'encombre-

ment, de la connaissance du rayon de Van Der Waals des atomes et des longueurs de liaisons covalentes.

On peut alors calculer :

$$\overline{F_M^2}(s) = \sum_j \sum_k f_j(s) f_k(s) J_0(sr_{jk}) \quad (2.14)$$

$$\left| \overline{F_M}(s) \right|^2 = \left| \sum_j f_j(s) J_0(sr_j) \right|^2 \quad (2.13)$$

r_j désigne la distance à l'axe de l'atome j , r_{jk} la distance entre les atomes j et k , en projection sur le plan équatorial et S , le module du vecteur diffusion dans le plan équatorial de l'espace réciproque.

$$S = \frac{4\pi \sin \theta_B}{\lambda}$$

L'expression (2.13) n'est valable que si la molécule est centrée en projection ; nous la supposerons encore applicable pour les para-azoxybenzènes, car seul l'atome d'oxygène du groupement azoxy fait exception.

Le calcul de l'expression (2.13) nécessite en outre le choix d'un axe moléculaire. Cet axe devrait passer par le barycentre de la molécule qui est dans ce cas particulier, le centre de symétrie car on considèrera que tous les atomes de facteur de diffusion notable ont le facteur diffusant de l'atome de carbone.

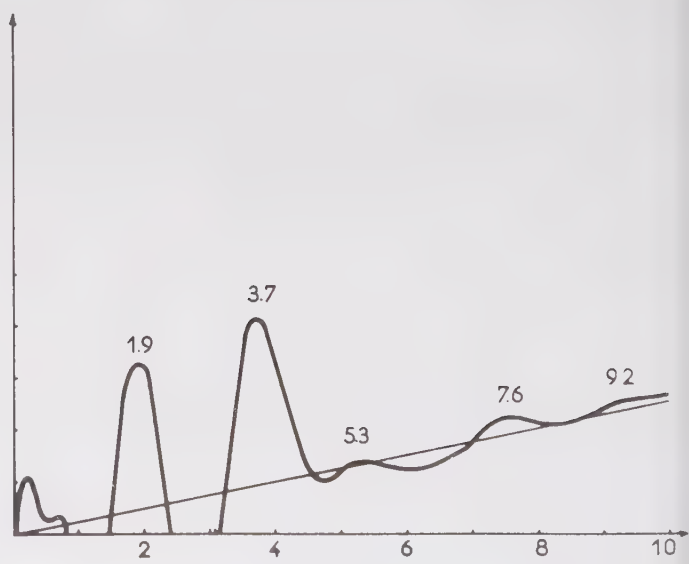
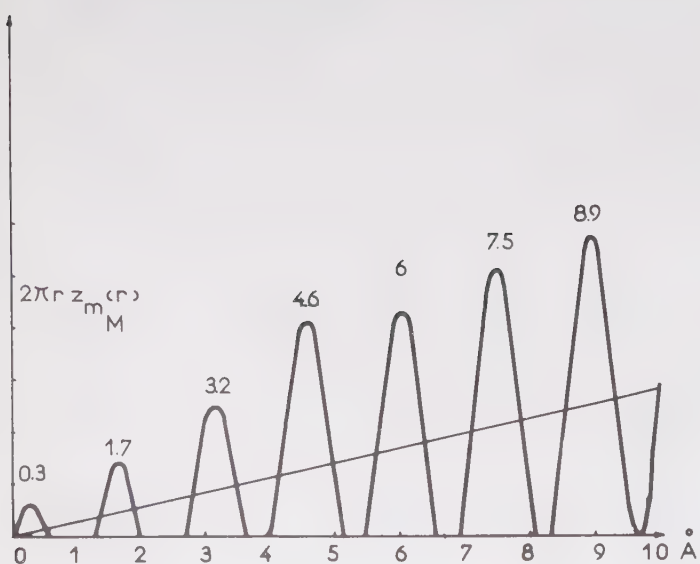
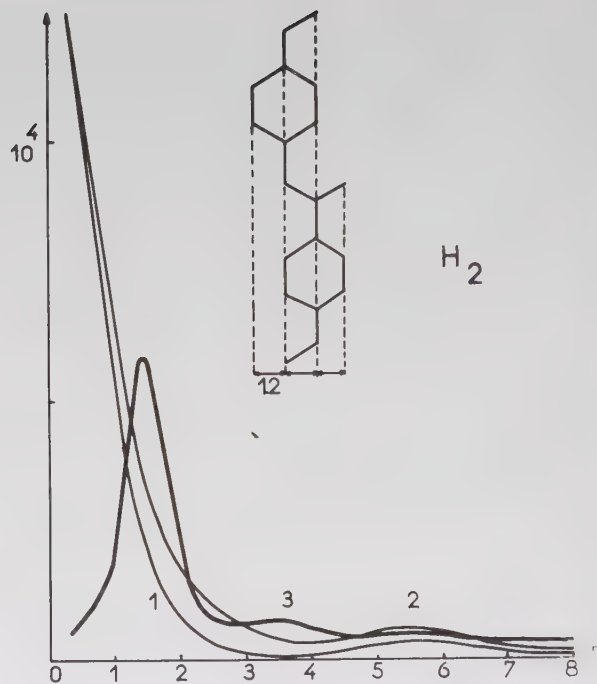
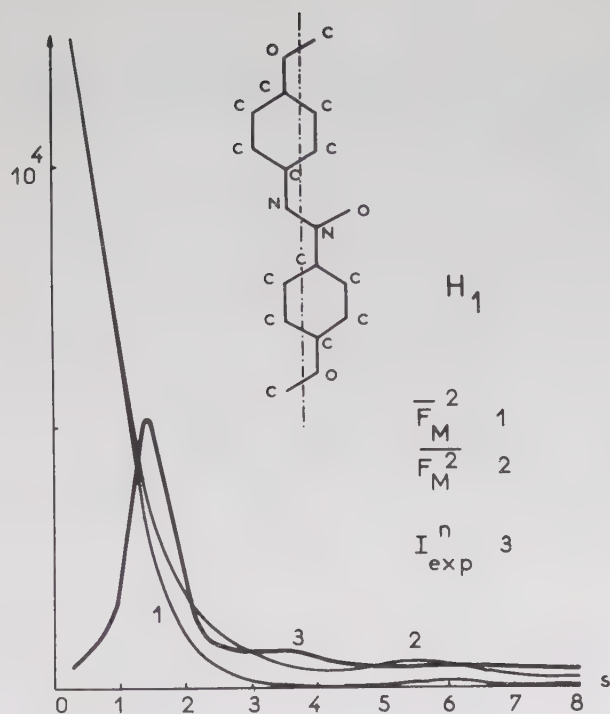


FIG. 23. hypothèses de structure et distributions moléculaires

2-LES HYPOTHESES DE STRUCTURE DE LA MOLECULE

Nous avons envisagé plusieurs hypothèses, dans tous les cas, nous avons supposé que la molécule était plane, ce qui ne peut être qu'une première approximation car, pour des raisons d'encombrement stérique l'oxygène central doit déformer la molécule.

Hypothèse 1 :

Nous avons choisi l'axe moléculaire, passant par le milieu de la liaison N-N, centre de la molécule (à l'atome d'oxygène du groupe azoxy près) et parallèle aux liaisons N-C.

On constate que, dans un tel choix, l'axe moléculaire ne passe par aucun des atomes. Dans ce cas, la densité électronique en projection sera nulle au centre.

L'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} 2\pi s \overline{F}(s) ds$ qui représente la densité des électrons à l'origine sera nulle ; $\overline{F}(S)$ va donc s'annuler au moins une fois ; $\overline{F}(S)^2$ présentera un minimum nul.

On constate effectivement l'existence d'un minimum voisin de zéro, au voisinage de $S = 4$; alors que $\overline{F}^2(S)$ est différent de zéro (fig. 23).

La fonction $i(S)$ présente alors un maximum très important ; c'est la transformée de Fourier-Bessel de ce pic qui va guider l'allure de la fonction de distribution. La méthode devient de ce fait, inapplicable.

Hypothèse 2 :

Nous examinerons une deuxième hypothèse qui nous a été suggérée par Chistyakov (2) et qui est celle qu'il a utilisée pour déterminer des distributions d'axes du para-azoxyanisole.

On suppose que tous les atomes de facteur de diffusion notable, se trouvent sur des droites parallèles distantes de

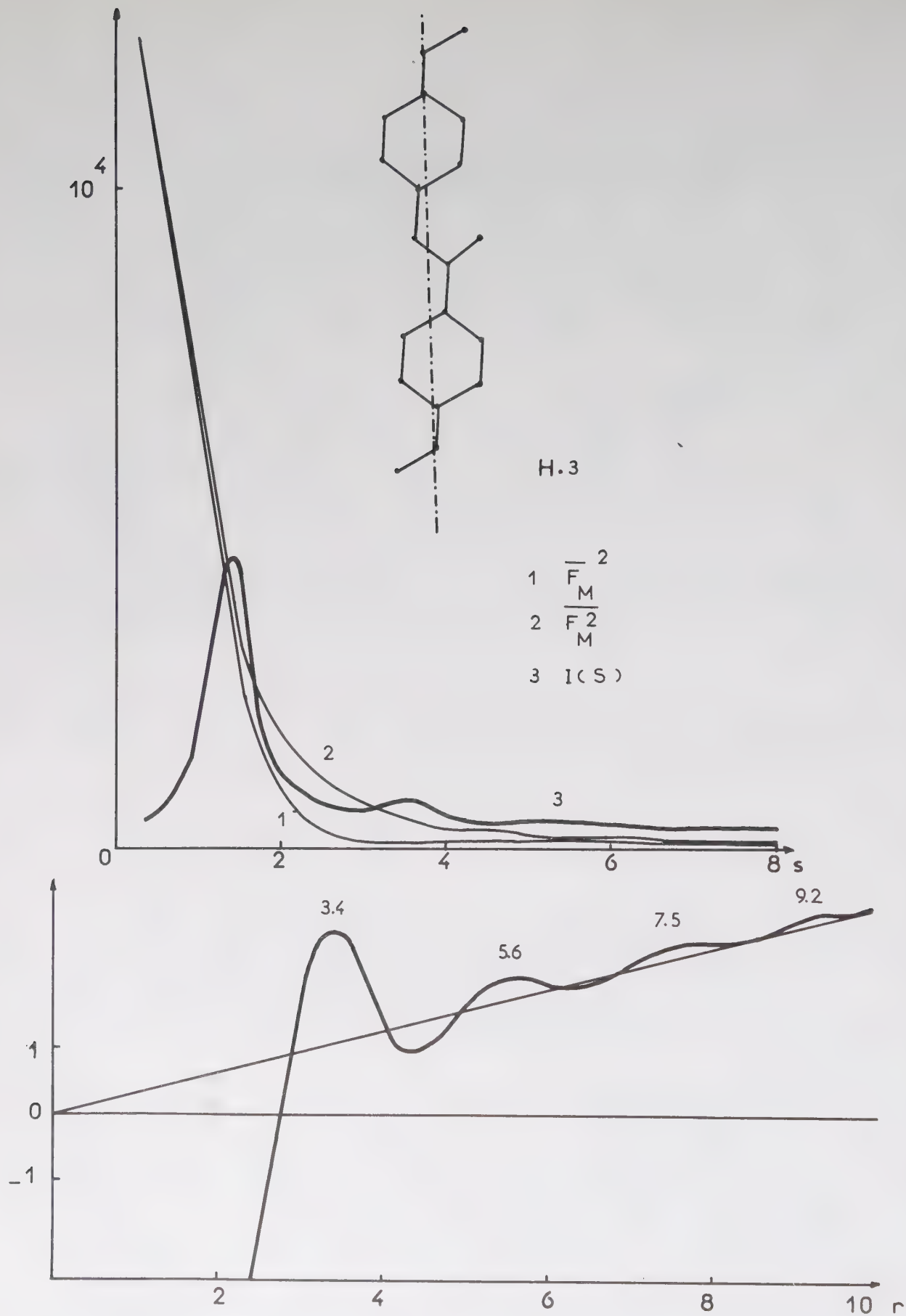


FIG. 24 HYPOTHESE 3: DISTRIBUTION D'AXES

1,2 Å^o, ce qui revient à déplacer certains atomes en modifiant certaines longueurs de liaison de 0,1 Å environ.

Si on prend pour axe moléculaire un axe passant par le milieu de la liaison N-N, on retrouve la difficulté qui rend l'hypothèse 1 inutilisable, aussi choisit-on comme axe une des directions de projection des atomes sur le plan équatorial.

Dans ce cas, on aura sept atomes se projetant à l'origine sur le plan équatorial, mais l'axe ne passera plus par le centre de gravité de la molécule.

Nous examinerons dans les paragraphes suivants, les résultats que nous avons obtenus avec cette hypothèse.

Nous allons d'abord envisager une troisième hypothèse ; en effet, on peut penser à d'autres choix de l'axe moléculaire, en particulier on peut choisir un axe qui passe effectivement par le centre de la molécule et certains atomes.

Hypothèse 3 :

L'axe passe par le centre de la molécule et les atomes d'oxygène voisins des extrémités de la molécule ; il est alors à peu près parallèle aux génératrices d'un cylindre qui envelopperait la molécule. Cette hypothèse est plus séduisante car elle ne comporte aucun des défauts des deux hypothèses précédentes.

On constate, dans ce cas, une décroissance beaucoup plus rapide de $\overline{F_M^2}(S)$ et $\overline{F^2}(S)$ si bien que la mise à l'échelle de l'intensité diffusée par la méthode préconisée par Vainshtein n'est plus applicable car $I_{\text{exp}}^n(S)$ n'oscille plus autour de $F_M^2(S)$. Nous avons donc abandonné cette méthode et essayé une mise à l'échelle aux grands angles de diffusion.

La fonction de distribution obtenue présente alors un premier pic très important à 3,4 Å^o qui ne paraît pas correspondre à des distances possibles entre molécules voisines (fig.24).

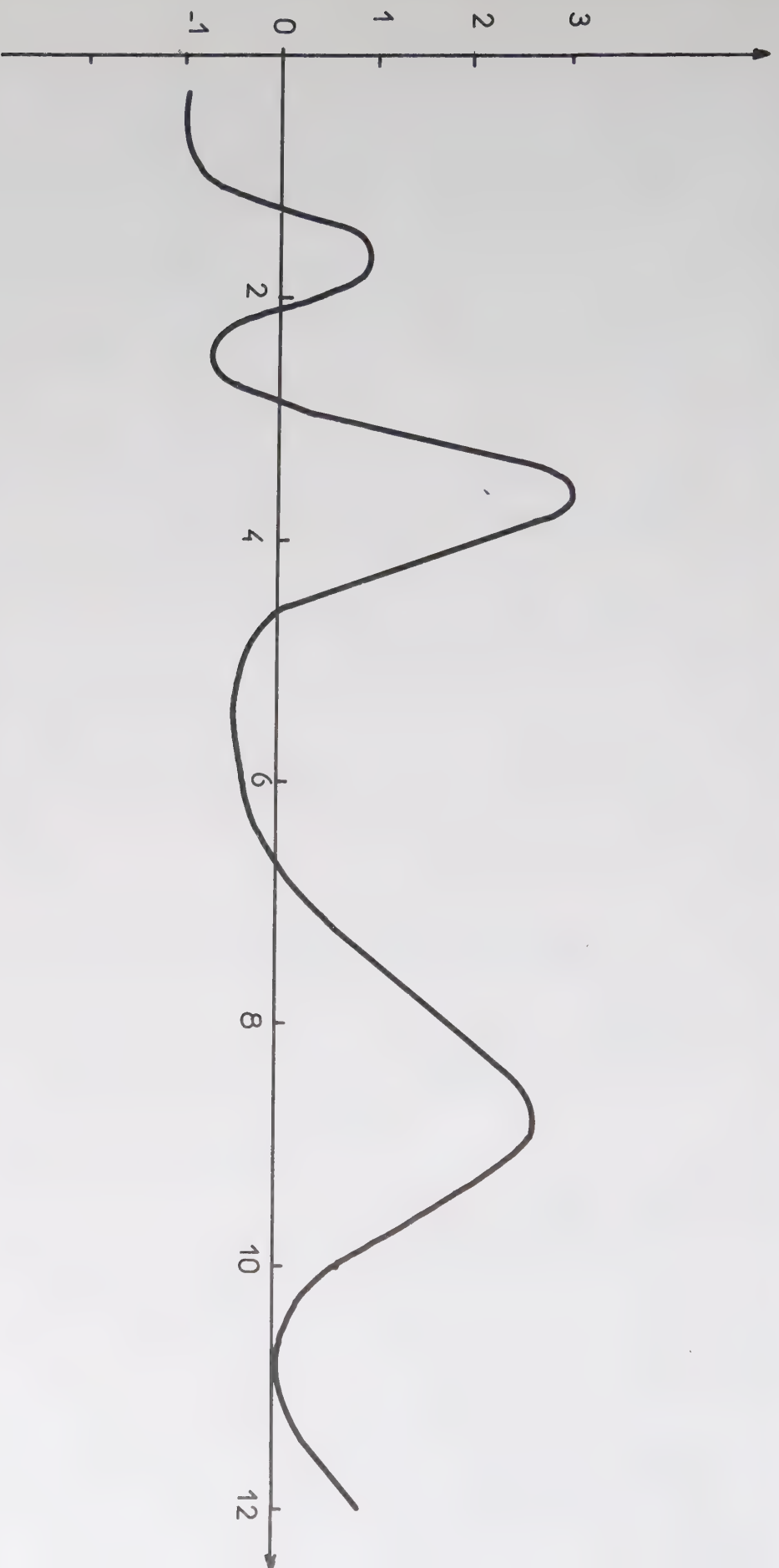


FIG. 25 PAA 100°C H.2 LA FONCTION $i(s)$

Il semble que l'on doit écarter les résultats obtenus avec cette hypothèse. Par contre, nous verrons dans les paragraphes suivants, que l'hypothèse 2 conduit à des résultats plausibles.

On constate donc que le premier problème qu'on rencontre dans la détermination des fonctions cylindriques d'axes est le problème du choix de l'axe. Pour certaines molécules ce choix peut être évident ; ce sont les molécules qui ont véritablement un axe de symétrie de révolution, sur lequel se trouvent de nombreux atomes ; par contre, pour des molécules telles que celles des azoxybenzènes, il semble que le critère essentiel qui décide du choix de l'axe soit le nombre d'atomes qui sont effectivement sur cet axe, de telle façon qu'on ait une masse diffusante importante en projection à l'origine sur le plan équatorial. Nous n'examinerons donc que les résultats obtenus avec l'hypothèse H2.

Nous avons calculé les distributions d'axes de molécules, pour le para-azoxyanisole à 100°C , 115°C et 132°C.

L'élimination des effets de diffraction dans le cas de ces distributions est beaucoup moins simple que dans le cas des distributions d'atomes ; en effet, la fonction $i(S)$ ne présentait qu'un seul pic important ce qui permettait une localisation assez précise de l'effet de diffraction, alors que dans le cas présent, la fonction $i(S)$ présente plusieurs maximums, figure (25).

Nous avons donc calculé ces fonctions avec plusieurs facteurs de convergence , $a = 0,016$, $a = 0,032$ en coupant la fonction $i(S)$ à S_M tel que $i(S_M) \sim 0$. L'application de facteur de convergence a pour effet d'élargir les pics, aussi ne seront directement comparables entre elles que les fonctions calculées avec le même facteur.

Nous examinerons dans un premier temps, les fonctions de distributions obtenues aux différentes températures, avec un

facteur de convergence $a = 0,032$, rappelons que ce facteur divise $i(S)$ par 100 pour $S = 12$.

3-DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES P.A.A., $a = 0,032$

Position des maximums

132°C	3,8	5,7	7,5	9,2	11	12,9	14,6	
115°C	3,75	5,4	7,9	9,2	9,9	10,2	12,1	13,8
100°C	3,7	5,3	7,6	9,2	10,6		13,7	
Zones excédentaires								
132°C	3,25-4,45	5,2-6,1	7-8,2	10,3-11,5	12,4-13,3	14,1-15		
115°C	3,3-4,7	4,7-5,7	7,3-9,7	9,7-10,8	11,8-12,4	13-14,4		
100°C	3,2-4,6	5-5,5	8,5-11,1	13,1-14,4				

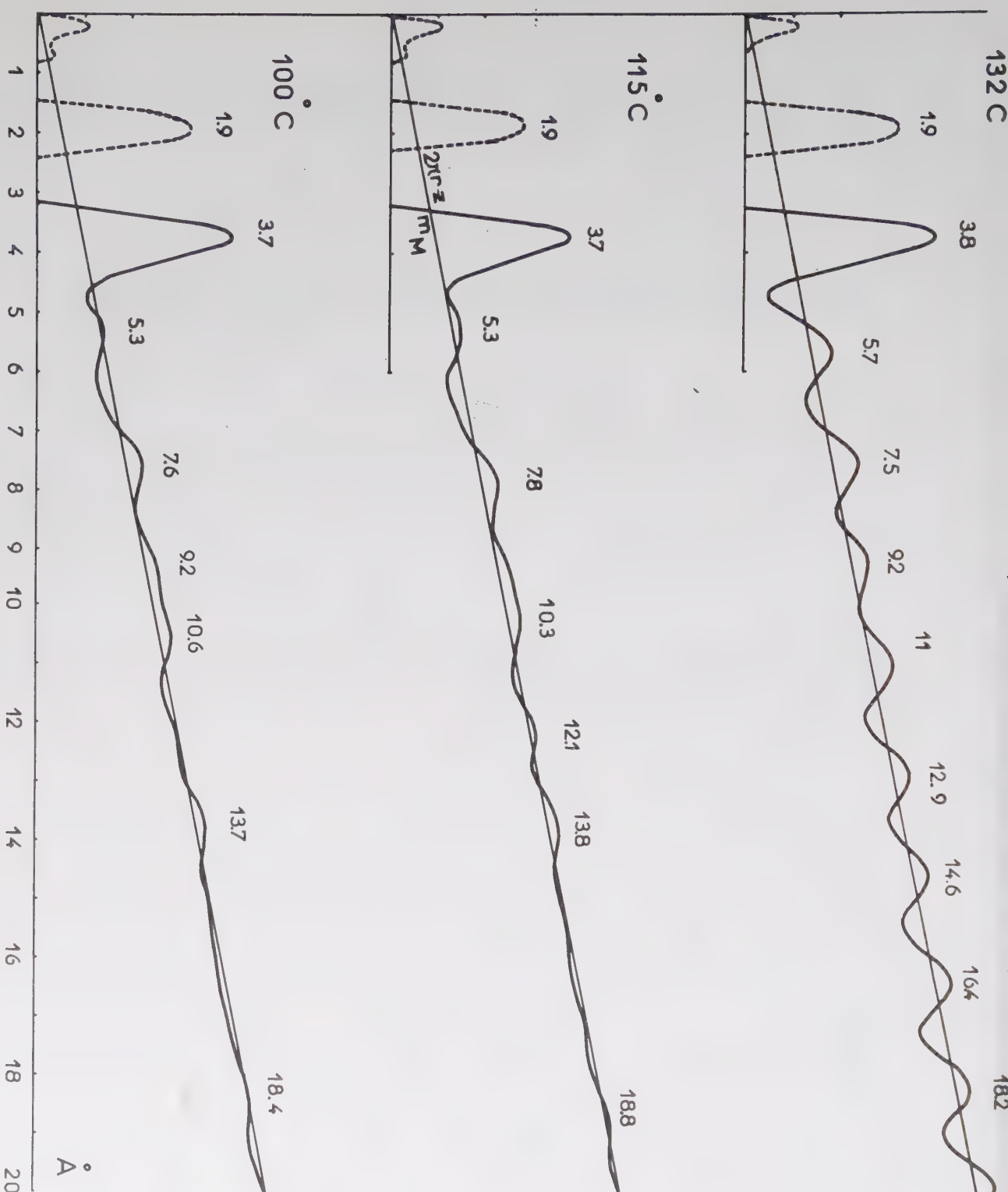


FIG. 26 PAA DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES MOLECULAIRES $\alpha=0.032$

Interprétation :

Les distributions d'axes de molécules, doivent fournir les statistiques des distances les plus probables entre molécules dans la phase nématique.

Le premier pic à $3,7 \text{ \AA}$, correspond aux plus courtes distances entre molécules. On sait que le rayon de Van Der Waals de l'atome de carbone, dans le cycle benzénique est de l'ordre de $1,7-1,8 \text{ \AA}$; la distance de $3,7 \text{ \AA}$ peut donc correspondre à des molécules accolées suivant leur plus grande dimension transversale, cette position apparaît effectivement comme la position la plus probable de deux molécules voisines.

Le maximum à $5,3 \text{ \AA}$ peut apparaître comme une distance statistiquement moins probable, mais assez favorisée.

Les maximums suivants à $7,6 \text{ \AA}$ ($2 \times 3,8$), $9,2 \text{ \AA}$ ($2 \times 4,6$) et $10,6 \text{ \AA}$ ($2 \times 5,3$) correspondent aux deuxièmes cylindres de coordination, alors que les distances de $13,7 \text{ \AA}$ ($3 \times 4,56$) et $18,4$ ($4 \times 4,6$) sont successivement les troisième et quatrième cylindres de coordination pour une distance de $4,6 \text{ \AA}$ ($\frac{3,8 + 5,4}{2}$).

Les distributions d'axes permettent de suivre la variation de la structure nématique avec la température; en particulier, la fonction de distribution pour 115°C permet de mettre en évidence une augmentation des rayons des différents cercles de coordination. Par contre, la fonction obtenue pour 132°C , permet de constater une augmentation des distances faibles, mais l'apparition d'une distance voisine de $5,7 \text{ \AA}$, qui est un multiple de la moitié de la distance la plus probable ($1,9 = 3,8/2$) donne à la fonction une allure périodique qui ne paraît pas avoir une signification physique précise.

4-COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS D'ATOMES ET D'AXES DE MOLECULES
P.A.A. = 100°C.

P.A.A. 100°C	Position des maximums						
Distribution d'atomes	4,6	7,6	9,5	10,6	13,8	18,2	
Distribution d'axes moléculaires	3,7	5,3	7,6	9,2	10,6	13,7	18,4

L'accord entre les deux types de distribution est donc excellent à partir de $7 \overset{\circ}{\text{Å}}$. On peut expliciter ce fait, en disant que les orientations en azimuth des molécules qui sont distantes entre elles de plus de $7 \overset{\circ}{\text{Å}}$, sont totalement indépendantes. Du point de vue des probabilités, les conditions de validité des distributions d'axes moléculaires sont vérifiées en toute rigueur ; les distances entre les atomes de deux molécules ont pour valeur moyenne, la distance des deux molécules.

Cette excellente coïncidence apporte une justification complémentaire de la validité de l'interprétation des distributions cylindriques d'atomes, en distribution de molécules non ponctuelles.

Aux petites valeurs de r , les distributions d'axes, ont une meilleure résolution que les distributions d'atomes ; elles font apparaître deux contributions à $3,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$ et $5,3 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

La question qui se pose est de savoir quelle confiance on peut accorder aux résultats ainsi obtenus pour les valeurs de r inférieures à $7 \text{ \AA}$. Nous examinerons cette question, après avoir analysé les résultats obtenus aux différentes températures, lorsqu'on utilise des valeurs différentes du facteur de convergence. En effet, il est intéressant, maintenant que nous avons décrit l'allure générale des fonctions de distribution d'axes, d'examiner si on ne peut pas obtenir ces fonctions avec des facteurs de convergence moins forts, ce qui améliorerait encore la résolution de la méthode. Ceci nous permettra de discuter les résultats pour chacune des températures.

5-DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES - P.A.A. 100°C, 115°C, 132°C

Nous avons calculé les fonctions de distribution pour chacune de ces trois températures avec et sans facteur de convergence.

$$2\pi r z_{CM}(r) = 2\pi r z_{MM} + r \int si(s) \exp(-as^2) J_0(sr) ds$$

$a = 0$ pas de convergence

$a = 0,016$ $i(S)$ est divisé par 10 lorsque $S = 12$

$a = 0,032$ $i(S)$ est divisé par 100 lorsque $S = 12$

Nous avons coupé la fonction $i(S)$ en un point tel que $i(S)$ soit minimum.

100°C	$S_0 = 0,24$	$S_M = 11,72$	$i(S_M) = 0,05$	fig. n° 27-1
115°C	$S_0 = 0,24$	$S_M = 11,72$	$i(S_M) = 0,2$	fig. n° 27-2
132°C	$S_0 = 0,24$	$S_M = 11,72$	$i(S_M) = 0,3$	fig. n° 27-3

Pour préciser les différentes contributions, nous avons décomposé la fonction de distribution cylindrique en une somme de pics, en adoptant une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour les distributions d'atomes.

Nous avons calculé à partir du premier pic ($3,7-3,8 \text{ \AA}$) un écart type et avons supposé que le profil droit du pic était gaussien, ce qui nous a permis en opérant de proche en proche, de mettre en évidence certaines contributions.

Cette méthode ne saurait conduire à une décomposition unique de la fonction de distribution ; il ne saurait être question de déterminer des pics significatifs au-dessus de $6 \text{ \AA}$; mais elle nous a permis de mettre en évidence l'élargissement et le déplacement de pics dus à la convolution de la fonction de distribution par une fonction gaussienne, transformée de Fourier de $\exp(-aS^2)$ ainsi que la perte de résolution qui en résulte.

Toutefois, il reste délicat de déterminer le meilleur des facteurs de convergence, et plus précisément celui qui permet d'éliminer les effets de diffraction sans trop nuire à la résolution de la méthode. Si l'on s'en tient aux critères que nous avons défini, pour les distributions d'atomes, il semble que seules sont vraiment sûres les fonctions obtenues avec un facteur de convergence ($a = 0,016$ pour 100°C et $a = 0,032$ pour 116°C et 132°C).

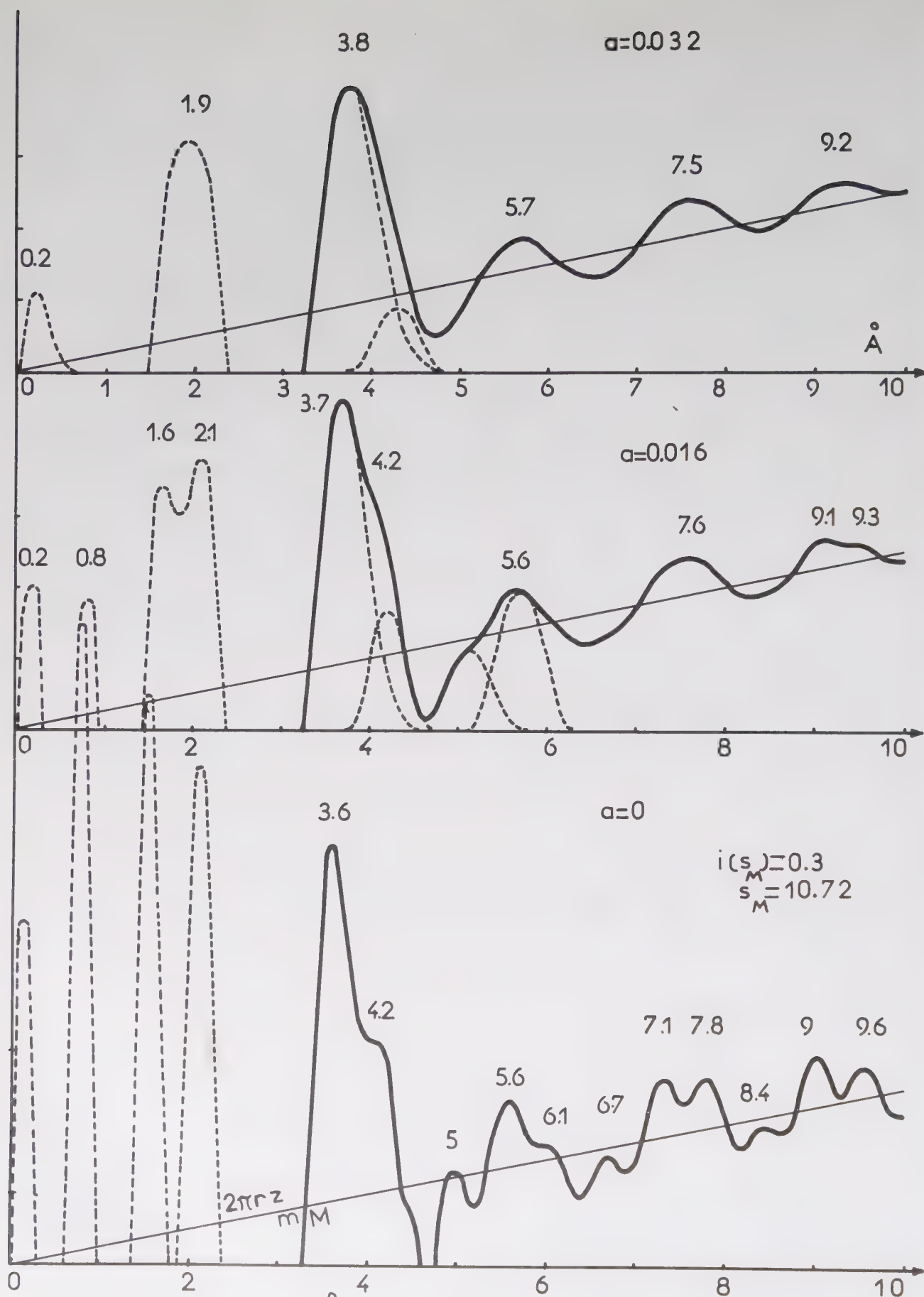


FIG. 27.1 PAA, 132°C distributions moléculaires

P.A.A. 132°C :

Position des différents pics

a = 0	3,6	4,1	5	5,6	6,1	6,7
a = 0,016	3,7	4,2	5,1	5,7	6,3	6,9
a = 0,032	3,8	4,3		5,7		

	Position du pic $\bar{a}$ (Å)	Ecart type (Å)	hauteur h	$\Delta/\bar{a}$
a = 0	3,6 4,1	0,16	5,85	0,044
a = 0,016	3,7 4,2	0,26 0,2	4,67 1,7	0,070 0,047
a = 0,032	3,8 4,3	0,3 0,26	4 0,9	0,079 0,06

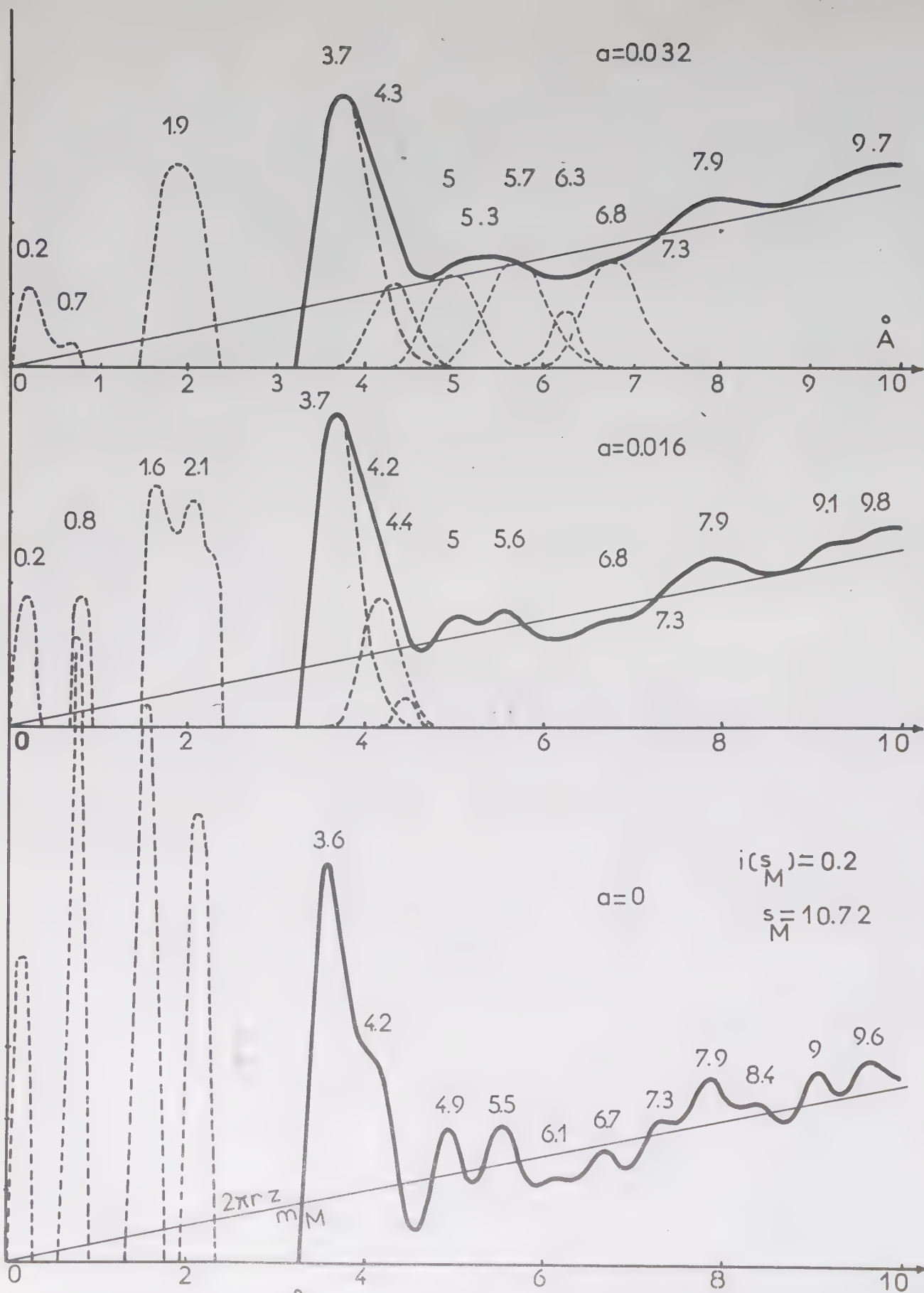


FIG. 27.2 PAA. 115°C distributions moléculaires

P.A.A. 115°C :

Position des différents pics ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)

a = 0	3,6	4,1	4,9	5,5	6,1	6,7
a = 0,016	3,7	4,2	5	5,6	6,2	6,8
a = 0,032	3,75	4,3	5	5,7	6,3	6,8

	position du pic $\bar{a}$ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	Ecart type ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	hauteur h	$\Delta/\bar{a}$
a = 0	3,6 4,1	0,18	5,6	0,050
a = 0,016	3,7 4,2	0,24 0,22	4,40 1,80	0,065 0,052
a = 0,032	3,75 4,3	0,3 0,24	3,80 1,15	0,080 0,056

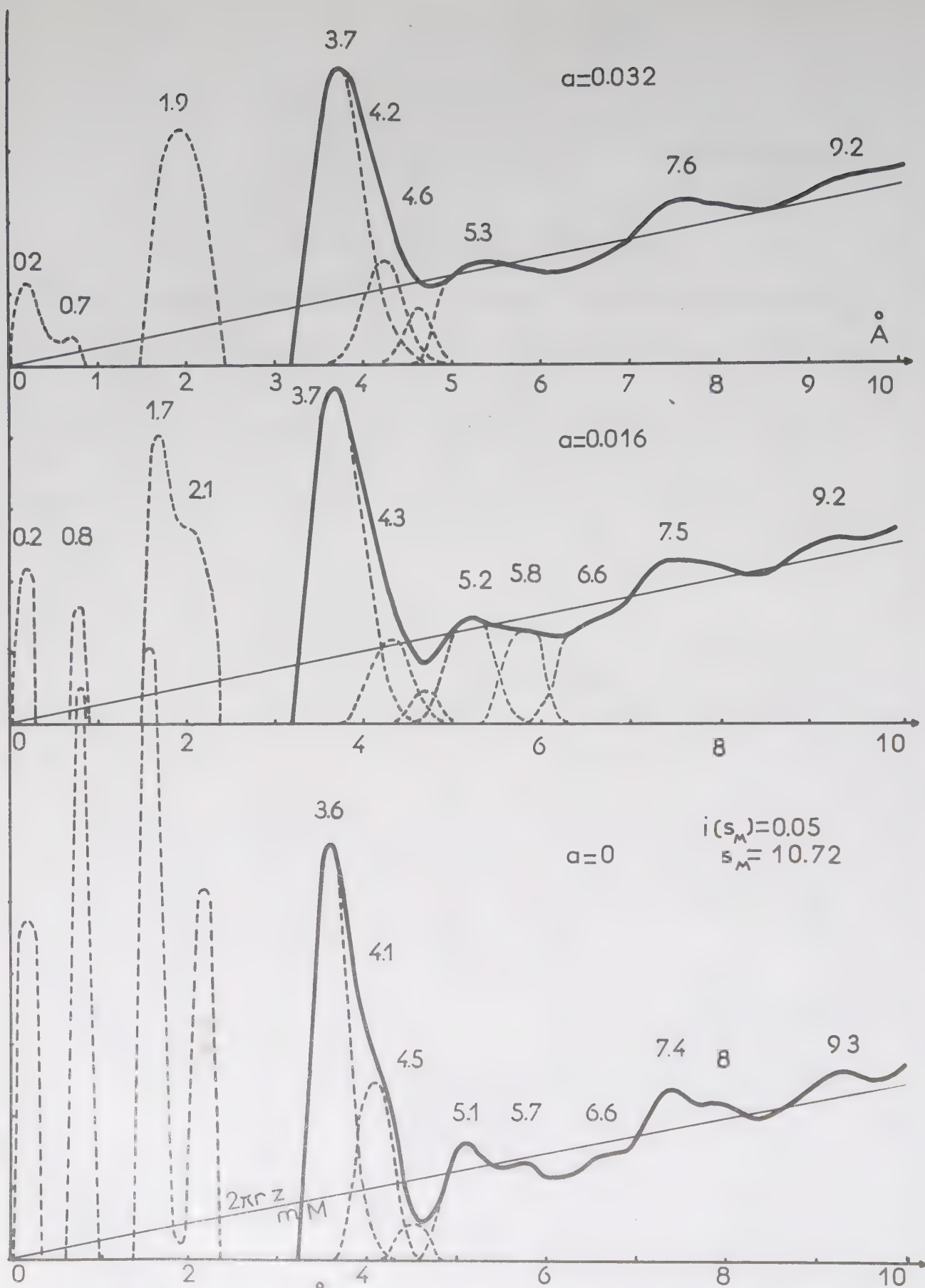


FIG. 27.3 PAA 100°C distributions moléculaires

P.A.A. 100°C :

Position des différents pics ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)

a = 0	3,6	4,1	4,5	5,1	5,7	6,7
a = 0,016	3,7	4,3	4,7	5,2	5,8	6,6
a = 0,032	3,7	4,2	4,6	5,3		

Position du pic : $\bar{a}(A)$		Ecart type ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	hauteur h	$\Delta/\bar{a}$
a = 0	3,6	0,2	5,80	0,055
a = 0	4,1	0,16	2,5	0,039
a = 0,016	3,7	0,3	4,7	0,081
a = 0,016	4,3	0,22	1,2	0,051
a = 0,032	3,7	0,3	4,1	0,081
	4,25	0,22	1,35	0,052

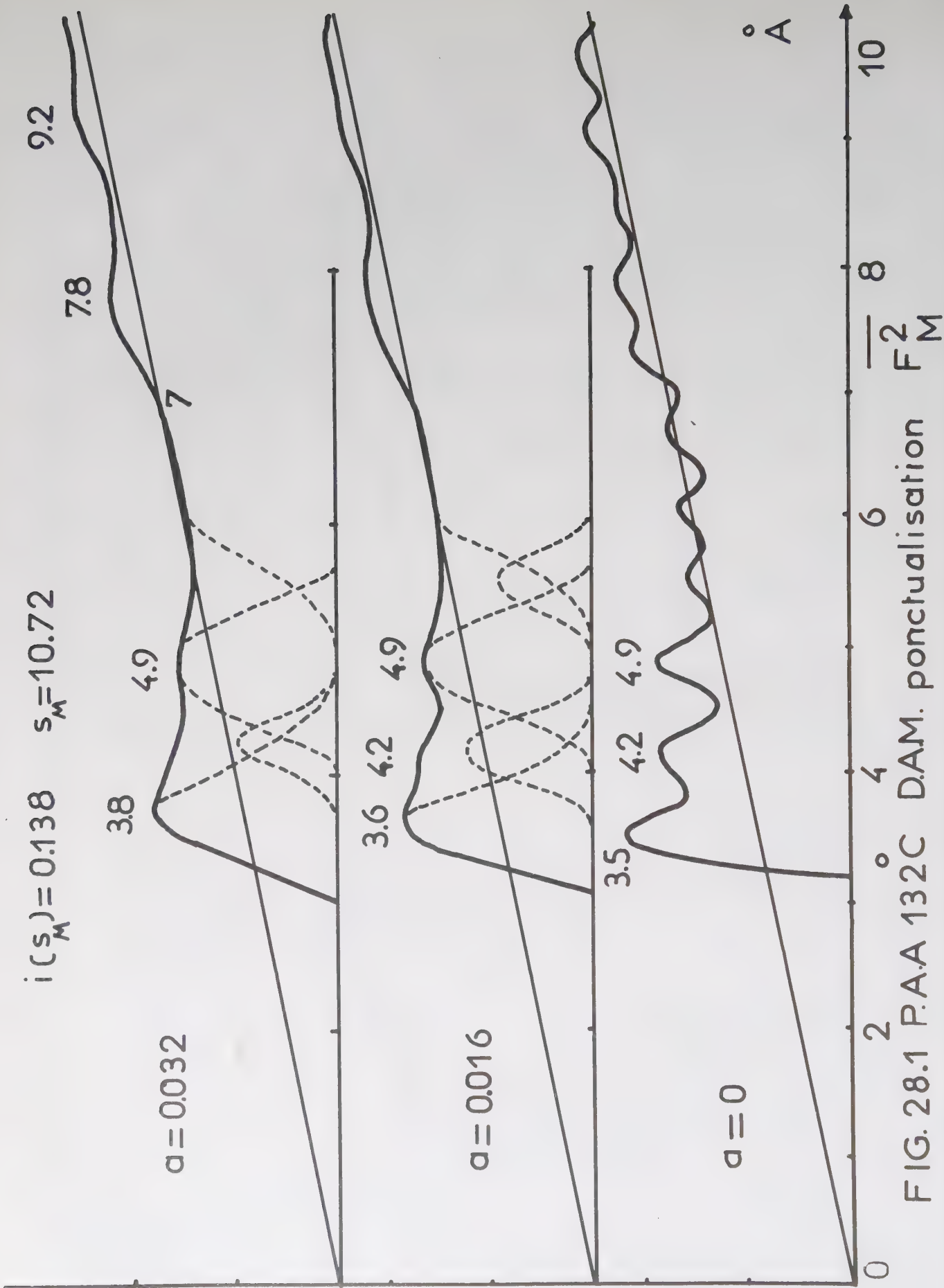


FIG. 28.1 PAA 132C D.A.M. ponctualisation

6-VALIDITE DES DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES

Si l'on s'en tient aux conditions que nous avons énoncées au chapitre II et rappelées au début de ce chapitre, les distributions cylindriques moléculaires ne sont pas applicables à l'étude de la phase nématique des para-azoxybenzènes, car il ne paraît pas possible de négliger les corrélations des mouvements d'orientation des molécules voisines autour de leurs axes.

Toutefois, les distances intermoléculaires obtenues par application de cette méthode, ne conduisent à aucune impossibilité du point de vue stérique si on choisit un axe moléculaire passant par un nombre élevé d'atomes (H.2) ; en particulier, nous avons noté que la plus courte distance d'approche de deux molécules est bien celle qu'on peut prévoir à partir du modèle moléculaire.

On peut donc penser que la nature statistique de la fonction de distribution qui donne l'environnement de chaque molécule du milieu, parallèle à l'axe d'isotropie, permet d'envisager une symétrie cylindrique globale du milieu même aux petites valeurs de r .

Même si les mouvements de deux particules sont corrélés, sur l'ensemble du milieu, toutes les orientations d'une molécule autour de son axe, ainsi d'ailleurs que toutes les orientations qu'une molécule peut imposer à ses voisines, sont représentées (libre rotation statistique autour de l'axe) aussi pourrait-on envisager que tout se passe globalement comme si le milieu était composé de particules de sections circulaires et de rayons respectifs $3,6 \text{ \AA}$ - $6,7 \text{ \AA}$, on trouverait alors des distances d'approche de l'ordre de $3,7 \text{ \AA}$, $5,3 \text{ \AA}$, $6,8 \text{ \AA}$ suivant la nature des particules voisines.

Il paraît toutefois surprenant qu'il n'apparaisse pas de façon concrète, sur le profil des distributions d'axes, un maximum important au voisinage de $4,6 \text{ \AA}$ qui rappelons le, est

$$i(s_M)=0.084 \quad s_M=10.80$$

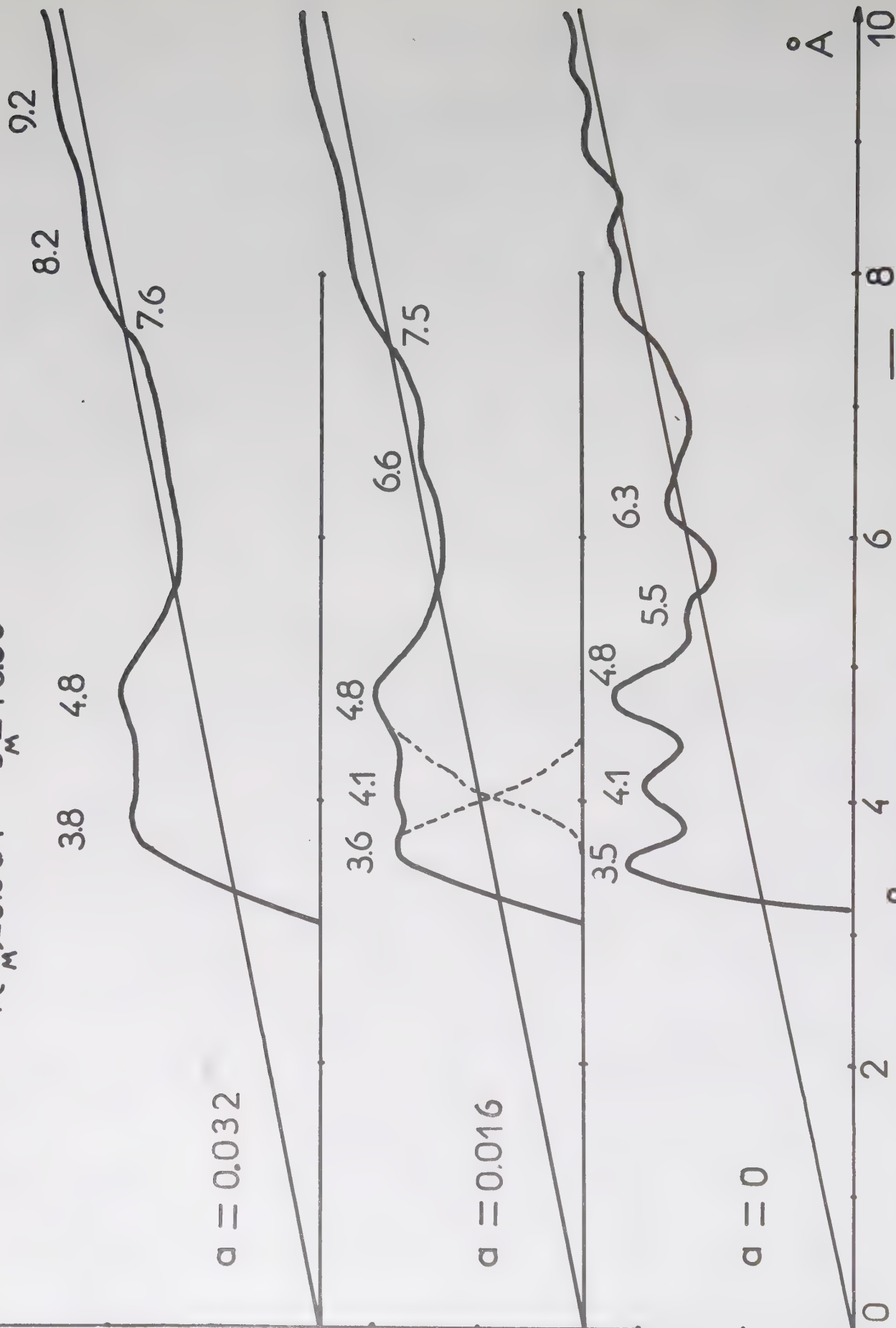


FIG. 28.2 P.A.A 115°C D.A.M. ponctualisation $\overline{F_M^2}$

la position du maximum principal des distributions de molécules non ponctuelles ; nous verrons, par ailleurs que dans le cristal, la distance moyenne entre molécules voisines est de l'ordre de $4,6 \text{ \AA}$.

Tout se passe donc comme si les distributions d'axes moléculaires que nous venons de calculer favorisaient la plus courte distance d'approche des molécules.

Pour confirmer ce fait, nous avons examiné un cas particulier extrême.

Envisageons le cas d'une molécule qui imposerait une orientation azimuthale identique à la sienne aux molécules qui l'entourent.

L'expression $\overline{F_{Mj} \cdot F_{Mk}^*}$ dans laquelle j et k désignent deux molécules différentes, s'écrit alors : (1.11)

$$\overline{F_{Mj} \cdot F_{Mk}^*} = \overline{F_{Mj} \cdot F_{Mj}^*} = \overline{F_M^2}$$

On peut alors calculer des fonctions de distribution d'axes moléculaires en utilisant une fonction interférence expérimentale de la forme :

$$v(s) = \frac{\overline{I_{exp}^n(s)} - \left[\overline{F_M^2(s)} + c(s) \right]}{\overline{F_M^2(s)}}$$

expression qui présente par ailleurs l'avantage de ne pas nécessiter le choix d'un axe moléculaire.

Les fonctions que l'on obtient sont assez différentes des fonctions de distribution d'axes classiques fig. (28).

On constate que le pic correspondant aux plus courtes distances entre molécules a un poids relatif moins grand; on

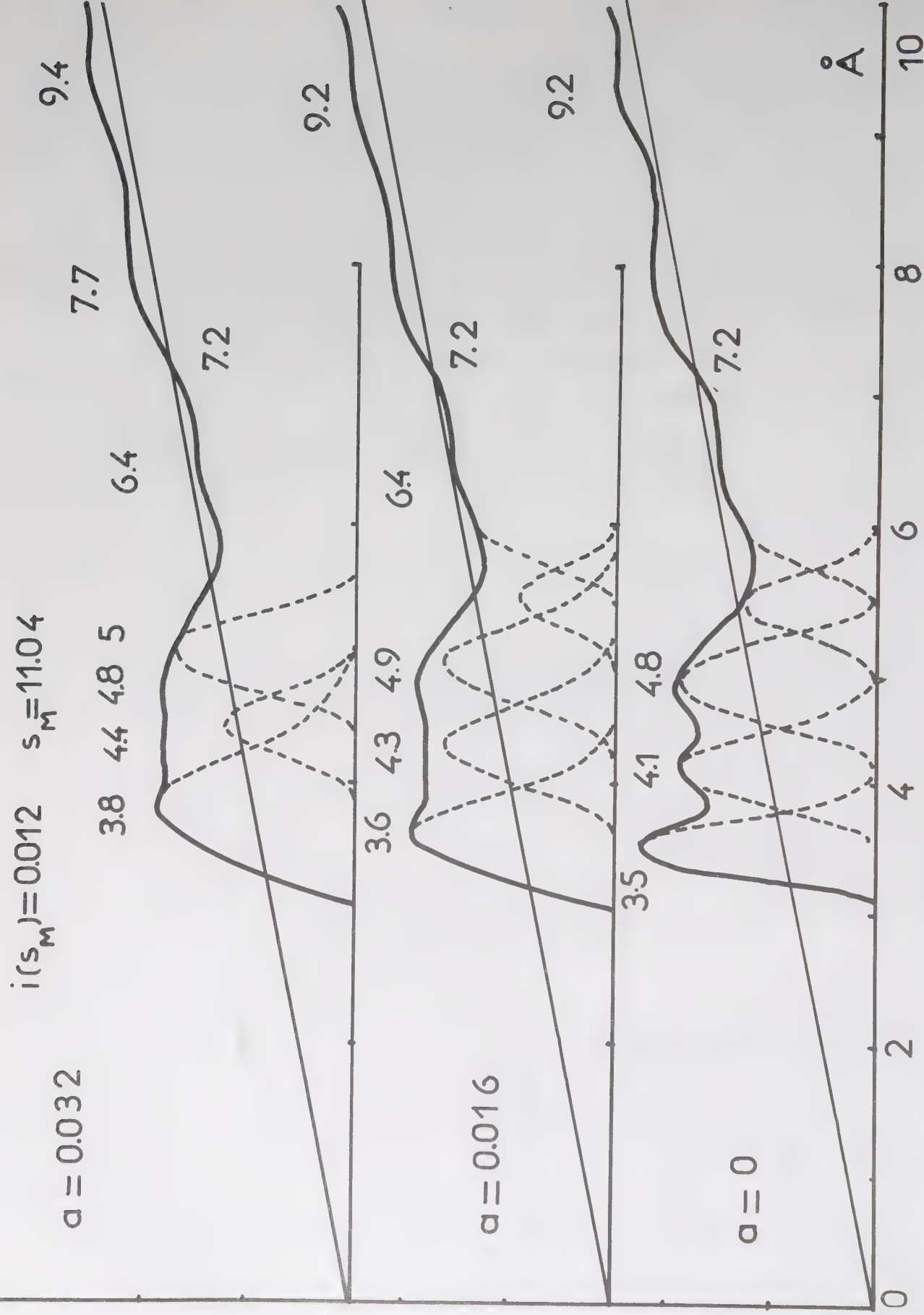


FIG.28.3 P.A.A 100°C D.A.M. pontualisation F_M^2

remarque aussi l'existence de pics à $4,1 \text{ \AA}$ et $4,7 \text{ \AA}$.

Si on examine l'influence de la température pour un même facteur de convergence, on constate que le pic à $4,7 \text{ \AA}$ (100°C) se déplace vers les grandes valeurs de r , $4,8 \text{ \AA}$ (116°C) $4,9 \text{ \AA}$ (132°C).

Les fonctions ainsi calculées conduisent donc à des résultats en apparence au moins aussi satisfaisants que les distributions d'axes classiques.

100°C - terme de ponctualisation $F_M^2(S)$				Ponctualisation $F_M^2(S)$		
a=0	3,6	4,1	4,5	3,5	4,1	4,8
a=0,16	3,7	4,3	4,7	3,6	4,2	4,9
a=0,032	3,7	4,2	4,6	3,8	4,3	4,7
115°						
a=0	3,6	4,1	4,9	3,5	4,1	4,8
a=0,016	3,7	4,2	4,5	3,6	4,1	4,8
a=0,032	3,7	4,3	5	3,8	4,3	4,8
132°C						
a=0	3,6	4,1	5	3,5	4,2	5
a=0,016	3,7	4,2	5,1	3,6	4,2	4,9
a=0,032	3,8	4,3		3,7	4,3	4,9

On conçoit donc, après l'examen de ces deux cas extrêmes (pas de corrélation et mouvements totalement corrélés) que pour obtenir une fonction de distribution correcte, il faudra introduire une loi probabilités des orientations relatives des molécules voisines dans le calcul de la valeur moyenne de $F_{Mj} \cdot F_{Mk}^*$.

Toutefois, comme nous l'avons signalé lors du choix d'une hypothèse de structure moléculaire, les molécules telles que celles des azoxybenzènes se prêtent mal à la matérialisation d'un axe moléculaire.

Il nous semble que la méthode de distribution d'axes ne pourra être effectivement développée et améliorée que si la molécule possède de nombreux atomes axiaux et si le centre de gravité est effectivement sur l'axe moléculaire.

Pour l'étude du para-azoxyanisole, et plus généralement pour l'étude des para-azoxy et azobenzènes, les distributions non ponctuelles (distributions d'atomes) dont la validité est incontestable, paraissent très suffisante pour préciser l'environnement d'une molécule.

Chapitre IX

LE CRISTAL ET LA PHASE NEMATIQUE

- 1 - LA FONCTION DISTANCE INTERATOMIQUE DU CRISTAL
- 2 - DISTANCE DES MOLECULES DANS LE CRISTAL
- 3 - INTENSITE EQUATORIALE DIFFUSEE PAR LE PAQUET CRISTALLIN

- 0 - 0 - 0 - 0 -

Les fonctions de distribution cylindrique permettent de se faire une idée assez précise sur la structure de la phase nématique, on peut en effet construire des modèles de la structure du paquet dans une section perpendiculaire à l'axe d'isotropie, en tenant compte des distances les plus probables entre molécules trouvées par le calcul.

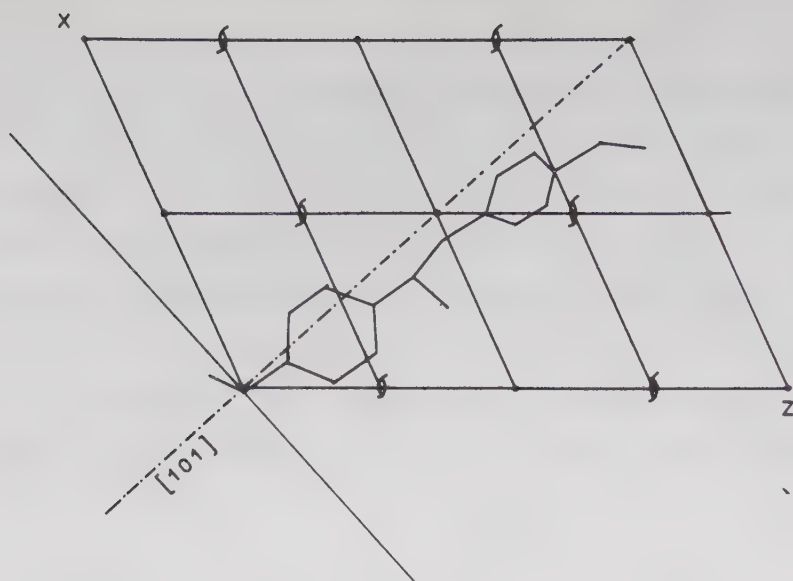
Il nous a paru intéressant de comparer l'environnement d'une molécule dans le liquide nématique et dans le cristal.

Le cristal est caractérisé par une fonction de distribution de première espèce (ordre à grande distance et oscillation des atomes autour d'une position d'équilibre) alors que les fonctions de distribution de la phase nématique sont, sans conteste, des fonctions de deuxième espèce.

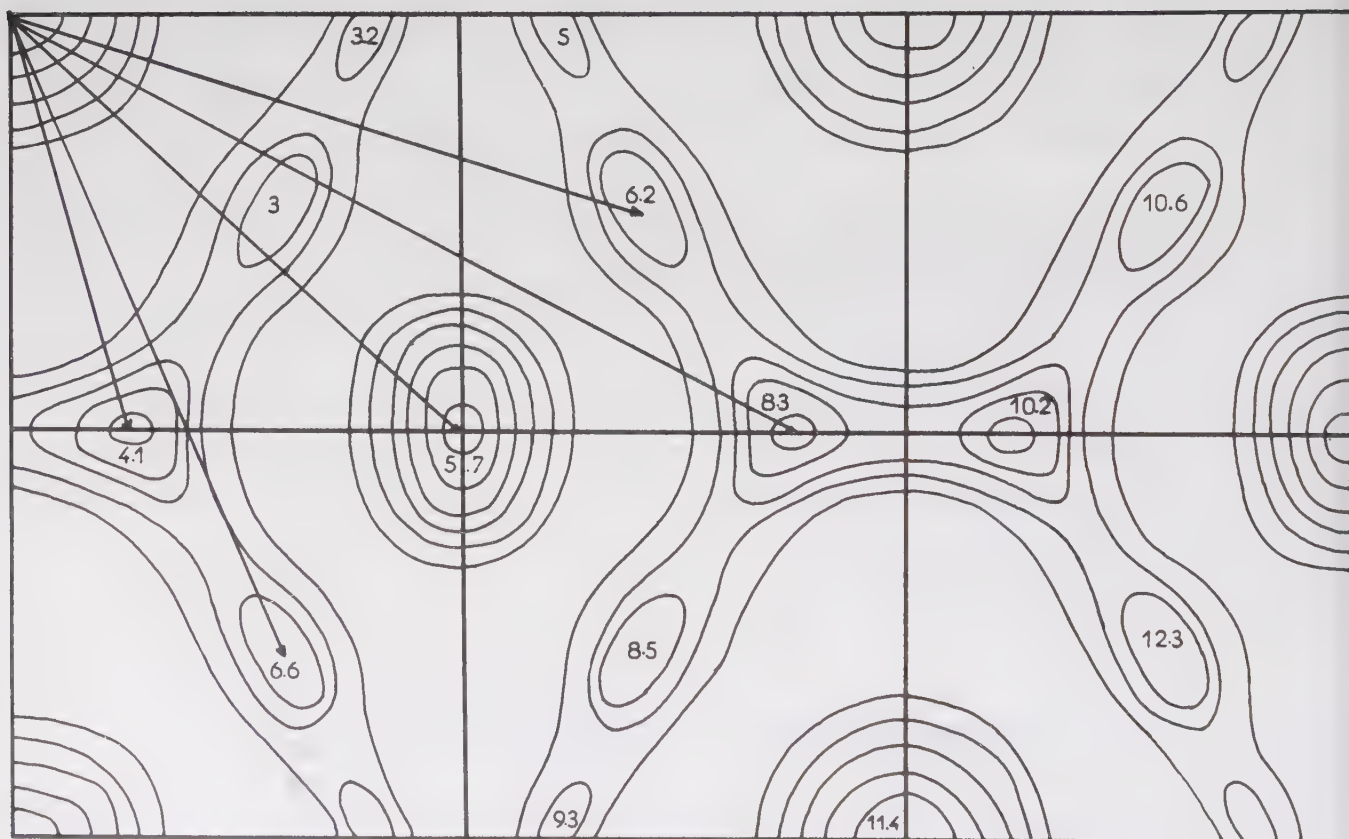
Le cristal et la phase nématique sont donc de nature très différente mais à l'échelle moléculaire, ce sont la forme des molécules et les lois de l'empilement compact qui déterminent l'environnement d'une molécule donnée, aussi faut-il s'attendre à une certaine similitude entre l'environnement d'une molécule dans le cristal et dans la phase nématique, à condition évidemment, que les molécules soient parallèles entre elles dans le cristal.

1-LA FONCTION DISTANCE INTERATOMIQUE DU CRISTAL

Lorsque nous avons effectué ce travail, la structure cristalline du P.A.A. n'était pas connue avec précision ; il n'existait dans la littérature que la structure proposée par Bernal en 1932 (1). Nous avons utilisé une hypothèse de structure due à Galigné (2) bien meilleure, puisqu'elle conduit à un facteur de reliabilité de l'ordre de 30 % sur la projection (xoz) ce qui est fort suffisant pour effectuer une comparaison avec la structure du liquide.



8



8.08

FIG. 29 PAA FONCTION DE PATTERSON projection parallele à $[101]$

Dans le cristal de P.A.A., les molécules sont parallèles entre elles ; nous connaissons le groupe de symétrie (P_{21}/c) la direction commune à toutes les molécules qui est voisine de la rangée $[101]$ ainsi que l'angle du plan de chacun des cycles benzéniques avec un plan de référence.

Les paramètres du cristal sont :

$$a = 11,1 \text{ \AA} \quad b = 8,1 \text{ \AA} \quad c = 15,8 \text{ \AA} \quad \beta = (\vec{a}, \vec{c}) = 115^\circ$$

Dans le cristal les molécules sont imbriquées de telle manière que le groupe méthyl terminal d'une molécule se trouve au voisinage du groupe azoxy central d'une autre molécule. Nous avons calculé la fonction distance interatomique d'un paquet cristallin, en projection sur un plan perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules ; ce plan est en zone avec le plan (001) le paramètre b doit donc être un des pics les plus importants de cette fonction.

Nous avons choisi un paquet cristallin composé de huit molécules (fig. 31) de préférence au modèle plus classique, pour lequel on aurait pris une molécule entourée de six autres ; nous avons fait ce choix, pour introduire des distances entre atomes appartenant à des molécules du troisième cercle de coordination sans alourdir le calcul de façon prohibitive. En effet, la molécule de P.A.A. se compose de 19 atomes de facteur diffusant notable ; on doit donc déterminer la fonction distance interatomique d'un ensemble de 152 atomes ; ce qui représente 23.104 termes.

On peut éliminer 152 termes nuls (r_{jj}) et se contenter de dénombrer la moitié des termes restant car la fonction est centrosymétrique ($r_{jk} = r_{kj}$) ; mais il reste à calculer 11.476 distances distinctes à partir des coordonnées des atomes, à les classer par valeurs croissantes et à dénombrer le nombre de distances égales à une distance donnée.

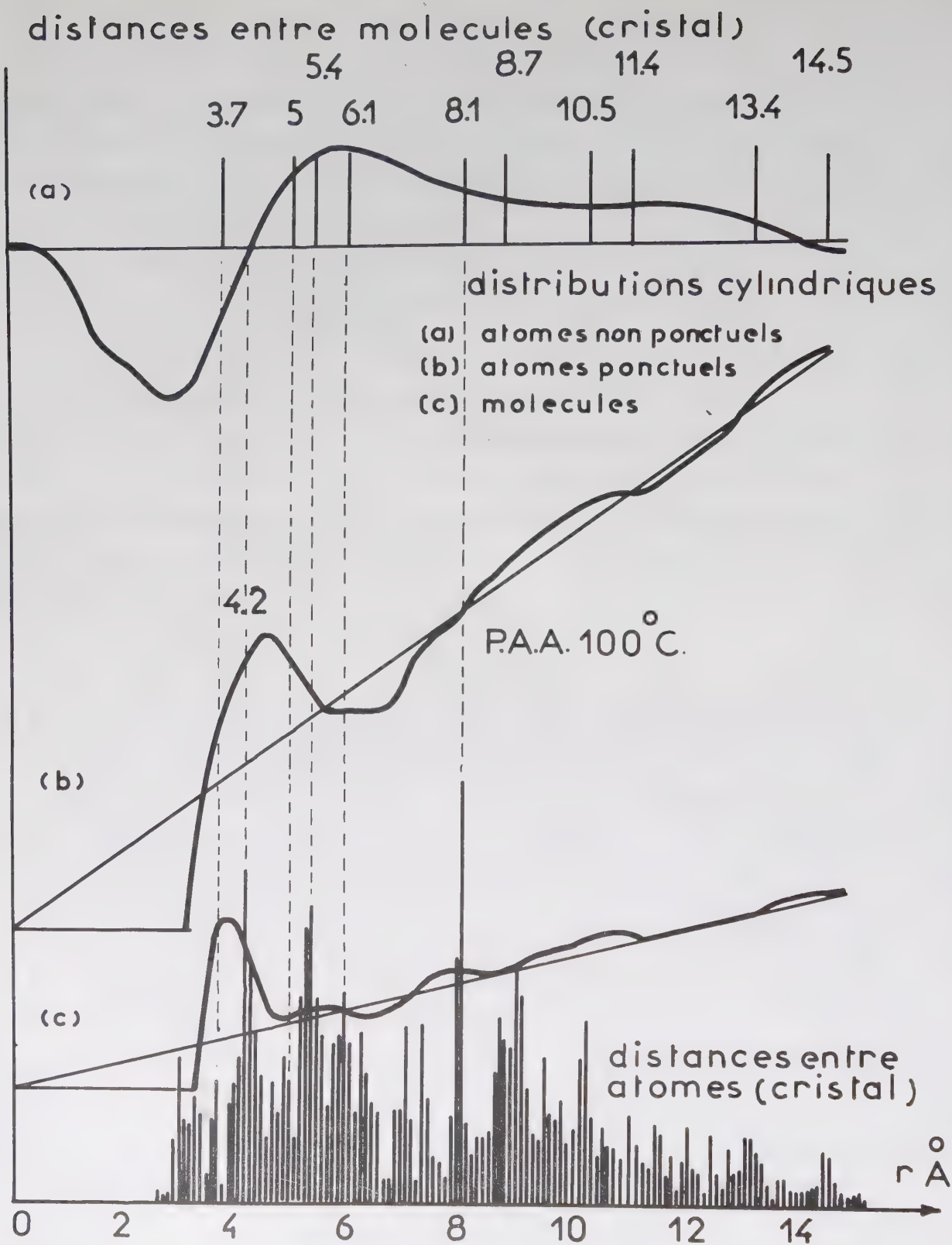


FIG. 30 PARA AZOXY ANISOLE

La fonction ainsi obtenue est représentée sur la figure (30) on a porté en ordonnée, la multiplicité de la distance.

Le résultat appelle les remarques suivantes :

La distance $8,1 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ qui correspond au paramètre b du cristal est le pic le plus important et le plus aigu, car les atomes homologues appartenant à des molécules qui se correspondent par la translation b du réseau, sont eux-mêmes distants de b .

Au contraire, les distances entre atomes appartenant à des molécules qui se correspondent par des centres ou des axes d'ordre 2, conduisent à des pics plus larges, et définissent statistiquement des distances moyennes entre molécules ; c'est le cas des distances telles que $8,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, $10,4 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ et $13,3 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ qui sont tout à fait comparables aux distances entre molécules dans la phase nématique (100°C) obtenus par une distribution d'axes moléculaires (9,2 , 10,6 , 13,7) ou de molécules non ponctuelles (9,5 , 10,6 , 13,8).

Aux petites valeurs de r , il est difficile de mettre en évidence une distance moyenne entre molécules voisines, la conformation de la molécule se prête mal à la matérialisation d'un axe moléculaire car il n'y a pas à proprement parler d'atomes axiaux ; aussi les distances, qu'on pourrait considérer comme distances moyennes entre molécules ne sont pas forcément des pics importants de la fonction distance interatomique du cristal.

On constate néanmoins que le cristal et la phase nématique ont des fonctions distances interatomiques cylindriques en projection sur un plan perpendiculaire à la direction commune des molécules, très semblables.

2-DISTANCE DES MOLECULES DANS LE CRISTAL

Seule la connaissance de la structure du para-azoxy-anisole que nous ont communiqué Braun, Hornstra et Leenhouts (3) nous a permis de mettre en évidence de façon sûre, les distances entre molécules pour les petites valeurs de r .

Nous avons opéré de la manière suivante :

Considérons la structure du milieu en projection sur un plan perpendiculaire à la direction $[101]$; on peut représenter schématiquement chaque molécule en projection, en reliant entre elles, les projections des atomes périphériques autres que les atomes d'hydrogènes (carbone et oxygène)(fig. 31-a). On obtient alors un trapèze dont les deux diagonales représentent les plans des cycles benzéniques ; le sommet correspondant à l'angle plus aigu est la projection de l'atome d'oxygène du groupement azoxy ; l'angle des plans des cycles est 22° ; le groupement azoxy est dans le plan d'un des cycles. Nous avons pris pour origine de chaque molécule l'intersection des traces des plans des cycles sur le plan de projection, ce qui nous a permis de déterminer les distances en projection des diverses molécules.

Il est alors facile de repérer sur la fonction distance interatomique, les pics qui correspondent à des distances entre molécules. Aux petites valeurs de r , ce sont les distances $3,7$ $\overset{\circ}{\text{Å}}$, 5 $\overset{\circ}{\text{Å}}$, $5,4$ et $6,1$ $\overset{\circ}{\text{Å}}$; on note que le pic important entre 4 et $4,5$ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ de la fonction distance interatomique ne correspond pas à une distance entre molécules dans le cristal.

La comparaison des distances entre molécules voisines dans le cristal et dans la phase nématique devient alors possible. On note tout d'abord que la fonction de distribution d'axes moléculaires conduit à des distances entre molécules voisines tout à fait analogues aux distances dans le cristal même aux petites valeurs de r ($3,9$ $\overset{\circ}{\text{Å}}$, $5,4$ $\overset{\circ}{\text{Å}}$).

La fonction de distribution d'atomes (ou de molécules non ponctuelles) a son maximum à $4,6 \text{ \AA}$; distance qui ne correspond pas à des distances entre molécules dans le cristal , mais à des distances entre atomes "non axiaux".

L'élimination de ces distances par ponctualisation à la molécule fait apparaître les distances qu'on peut considérer comme les plus probables dans la phase nématique.

La comparaison des distances entre molécules dans le cristal et dans la phase nématique apporterait donc des présomptions de validité des distributions cylindriques de molécules aux petites valeurs de r , bien que les hypothèses rigoureuses de leur calcul ne soient pas vérifiées.

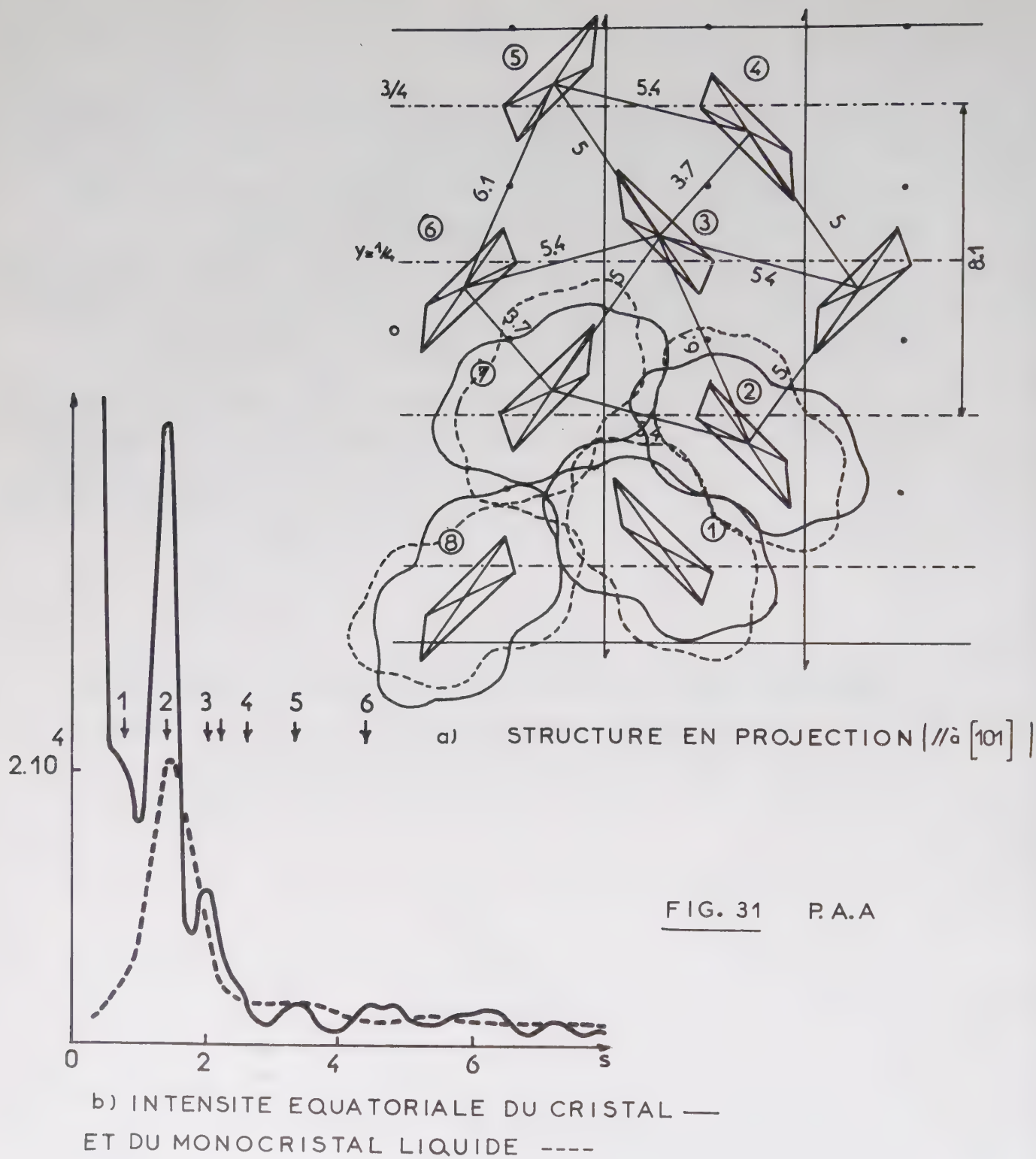
3-INTENSITE EQUATORIALE DIFFUSEE PAR LE PAQUET CRISTALLIN

L'intensité moyenne diffusée dans le plan équatorial de l'espace réciproque, par le paquet cristallin qu'on suppose doué de libre rotation statistique, peut s'écrire :

$$I(s) = \sum_j \sum_k f_j f_k J_0(sr_{jk})$$

Les r_{jk} désignent les distances entre atomes en projection sur le plan équatorial de l'espace objet.

Le calcul appliqué à l'ensemble des huit molécules défini précédemment, a conduit au résultat donné sur la fig.(31-b). Le maximum peu marqué entre $S = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ et $1,1 \text{ \AA}^{-1}$ correspond à l'anneau équatorial 1 E ; la position du pic le plus intense à $S = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ correspond très exactement à la position de l'anneau principal 2 E du liquide nématique orienté (100°C).



Nous avons comparé cette intensité au diagramme de diffusion d'une préparation nématique orientée par un champ de 12.500 Gauss à 122°C (4).

S	1 E	2 E	3 E	4 E	5 E
position calculée	0,8	1,4	2	2,6	3
position expérimentale	0,8	1,4	2,2	2,7	3,3

Le calcul de l'intensité d'un paquet cristallin donne de façon correcte la position des anneaux du liquide nématique orienté.

Toutefois, il ne faut pas accorder une importance trop grande à ce résultat ; en effet, le modèle cristallin choisi est très limité ; on sait que l'allure du cliché de diffusion dépend à la fois de la fonction de distribution et de la forme des particules diffusantes ; en particulier, la fonction de distribution ne gouverne l'allure du phénomène de diffusion que si la dimension du paquet est plus grande que le rayon d'interaction ; donc dans ce cas particulier précis, le paquet est trop petit (13 Å sur 18 Å) pour qu'on puisse négliger sa forme.

On ne pourra donc faire des calculs corrects que pour des paquets de l'ordre de 30 Å.

Si on note que le modèle que nous avons utilisé nécessite le calcul de la fonction de Bessel 11.476 fois pour chaque valeur de S, on conçoit qu'il faudrait disposer de moyens de calcul très puissants pour envisager une solution à ce problème.

Dans ce cas, on pourrait calculer l'intensité d'un paquet qu'on déformerait en déplaçant légèrement les molécules les unes par rapport aux autres. Il est pratiquement certain qu'en ajustant des paramètres de désordre, on pourrait calculer une fonction intensité très voisine de l'intensité expérimentale.

-o-o-o-o-o-

Distances entre molécules dans le cristal											
3,7	5	5,4	6,1	8,1	8,7	10	10,5	11	11,4	12,8	13,4 14,5
Fonction distance interatomique du cristal											
3,7	4,2	5	5,4	6	6,3	7	7,4	8,1	8,8	9,2	9,6 10,3 10,5 11,4 12,6 13,3 14,5
Distribution cylindrique d'atomes (P.A.A. 100°C)											
4,6	6,3	7,8	9,5	10,6	13,8						
Distribution cylindrique d'axes de molécules (P.A.A. 100°C)											
3,7	5,4	7,6	9,2	10,6	13,7						

PARA-AZOXYANISOLE

Chapitre X

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DE LA SECTION MERIDIENNE

DE L'ESPACE RECIPROQUE

- 1 - LES DISTRIBUTIONS LINEAIRES D'ATOMES
- 2 - ETUDE DE L'INTENSITE DIFFUSEE DANS LA DIRECTION MERIDIENNE
A DIFFERENTES TEMPERATURES (RAYONNEMENT $\text{CuK}\alpha$)

-0-0-0-0-

1-LES DISTRIBUTIONS LINEAIRES D'ATOMES

Lorsqu'un milieu présente une direction d'isotropie, on peut étudier sa structure en projection sur cet axe, ce qui permet d'obtenir des renseignements sur l'existence de périodicités de la structure interne des éléments diffusants, ainsi que sur les périodicités dans la disposition de ces éléments.

Dans le cas particulier du milieu nématique, si on admet que la probabilité de présence des centres moléculaires en projection sur l'axe d'isotropie est uniforme, donc qu'il n'y a pas de corrélation entre la position des centres des molécules, la seule information contenue dans la section méridienne de l'espace réciproque concernera les interférences entre les atomes d'une même molécule.

Remarquons, que la conclusion précédente ne sera vraie en toute rigueur que s'il n'y a pas dans le milieu nématique, de molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie, qui pourraient diffuser dans la direction méridienne par interférences intermoléculaires.

Nous avons calculé de telles distributions pour la phase nématique du para-azoxyanisole aux trois températures 100°C, 115°C et 132°C, fig. (32). Les intensités méridiennes expérimentales non corrigées sont celles de la fig. (11). Les fonctions obtenues aux diverses températures diffèrent peu; les positions des maximums sont les mêmes; leur hauteur légèrement plus grande pour la température la plus faible. On constate en particulier, que la variation d'intensité diffusée aux angles faibles ($4 - 5^\circ$ pour $\text{MoK}\alpha$) est sans influence notable sur les fonctions calculées.

Nous verrons par la suite, qu'on peut attribuer ces variations d'intensité à la diffusion de paquets de molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie, aussi existe-t-il une superposition des informations intermoléculaires et intramoléculaires

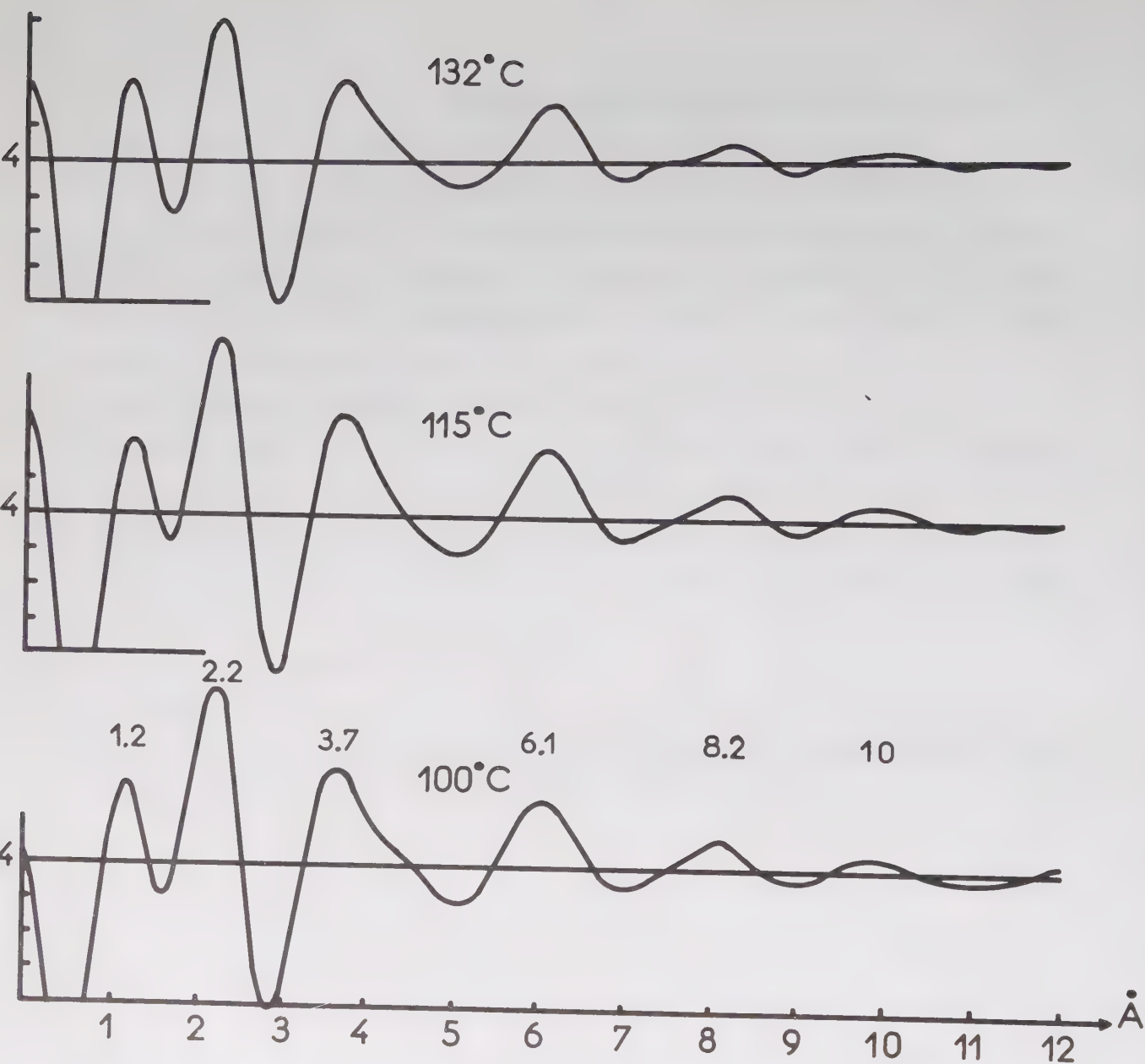


FIG. 32 P.A.A. LES DISTRIBUTIONS LINEAIRES D'ATOMES

qui peut rendre plus délicate l'interprétation des distributions linéaires, à mesure qu'on s'approche du point de fusion isotrope.

La fonction de distribution la plus intéressante est donc celle qu'on obtient à partir de l'intensité méridienne d'une préparation en surfusion (100°C).

Nous donnons dans le tableau suivant la position des six premiers maximums, leur hauteur et la position des points où la partie oscillante recoupe la valeur moyenne .

Les premiers maximums des distributions linéaires d'atomes sont dus aux distances entre atomes voisins et en particulier aux atomes des cycles benzéniques.

On peut représenter schématiquement le cycle benzénique par un hexagone régulier, inscriptible dans un cercle de rayon $1,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$, fig. (33).

Si on étudie la projection des distances interatomiques sur une droite parallèle à l'un des côtés, les distances entre atomes voisins sont :

- $0,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (côtés de l'hexagone inclinés de 60° sur la direction de projection).

- $1,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (côtés de l'hexagone parallèle à la direction de projection).

Les distances entre atomes non consécutifs du cycle, sont égales à $2,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (dimension transversale du cycle), leur projection sur l'axe est $2,1 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Les atomes opposés du cycle sont distants de $1,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$ et $2,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$ en projection sur l'axe du cycle.

Distributions linéaires d'atomes

100°C	1	2	3	4	5	6
Positions des pics r en Å	1,2	2,2	3,7	6,1	8,2	9,9
hauteur	0,63	0,9	0,67	0,59	0,49	0,45
116°C						
Positions des pics r en Å	1,2	2,25	3,7	6,1	8,2	9,9
hauteur	0,615	0,89	0,69	0,59	0,47	0,44
132°C						
Positions des pics r en Å	1,2	2,25	3,65	6,1	7,4-8,2	10
Hauteur	0,63	0,80	0,63	0,55	-	0,63

Cycle Benzénique	distances en projection	0	0,7	1,4	2,1	2,8
	multiplicité	2	4	4	4	1

Le dénombrement est effectué, pour deux atomes j et k en éliminant les r_{jj} et les r_{kj} égaux aux r_{jk} .

Introduisons un atome d'azote lié au cycle en position 1', à une distance de 1,4 Å de l'atome de carbone, ainsi qu'un atome d'oxygène en position 4', distant de 1,4 Å.

On introduit de cette façon les distances interatomiques supplémentaires :

distances	1,4	2,1	3,5	4,2	5,6
multiplicité	2	4	4	2	1

Le bilan complet des distances pour cet ensemble d'atomes représentant une partie très rigide de la molécule, s'établit comme suit :

distances en	Å	0	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,2	5,6
multiplicité		2	4	6	8	1	4	2	1

On peut aussi, par la même méthode, déterminer la fonction distance interatomique complète de la molécule. Il suffit de déterminer $N(N-1)/2$ distance en projection sur l'axe (pour le P.A.A. $N = 19$).

On choisit l'axe parallèle aux liaisons N-C et C-O (fig. 33).

1 - Fonction distance interatomique de la molécule en projection sur l'axe :

Nous avons tracé cette fonction, en portant en ordonnée un segment proportionnel à la multiplicité de la distance (page 157).

2 - Interprétation des résultats :

Excepté pour le deuxième pic à $2,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$, l'accord entre le modèle et la fonction distance interatomique est médiocre et ne peut être amélioré par de légères modifications de l'orientation de la direction de la molécule.

En particulier, le troisième pic de la fonction de distribution à $3,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$, ne peut pas être expliqué de façon satisfaisante.

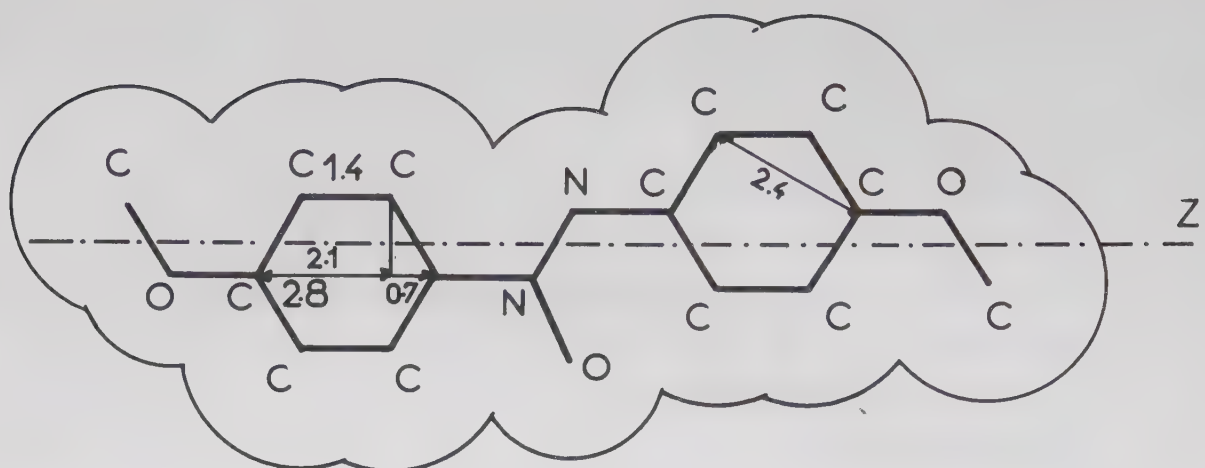
La fonction de distribution obtenue, est liée à la structure du milieu en projection sur l'axe d'isotropie ; dans le milieu nématique, les molécules sont réparties autour de l'axe d'isotropie suivant une loi $f(\theta)$; le nombre de molécules faisant un angle θ avec cet axe est $2\pi f(\theta)\sin\theta$; cette fonction présente un maximum large entre 20° et 35° (fig. 34).

La fonction distance interatomique en projection sur l'axe d'isotropie, représente donc la superposition de toutes les fonctions distances interatomiques des molécules du milieu, que les molécules soient parallèles à l'axe d'isotropie ou in-

Fonction distance interatomique de la molécule

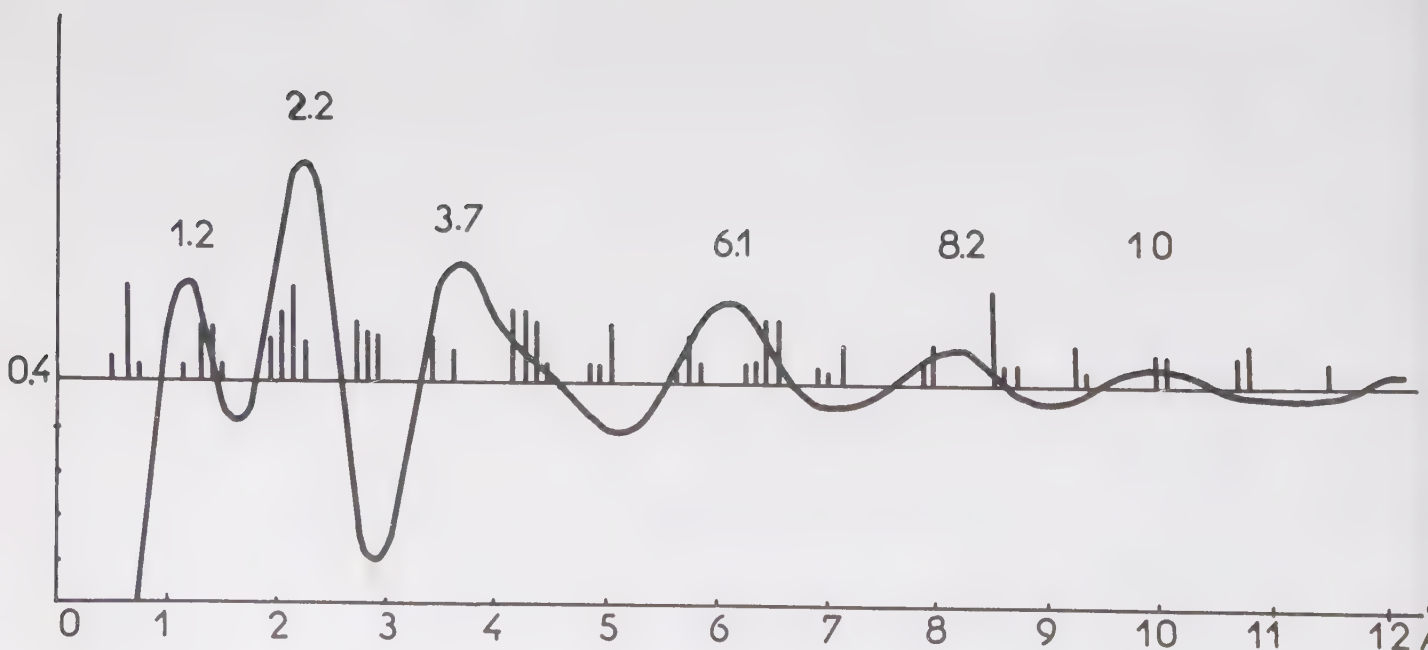
distance (Å)	0,6	0,7	0,8	1,3	1,4	1,5
multiplicité	2	8	4	2	4	5
distance	1,6	2	2,1	2,2	2,3	2,7
multiplicité	2	4	6	8	4	4
distance	2,8	2,9	3	3,5	3,7	4,2
multiplicité	12	8	8	4	3	6
distance	4,3	4,4	4,5	4,9	5	5,1
multiplicité	6	5	2	2	2	5
distance	5,7	5,8	5,9	6,3	6,4	6,5
multiplicité	1	4	2	2	2	6
distance	6,6	7	7,1	7,3	7,9	8
multiplicité	6	2	1	4	2	4
distance	8,6	8,7	8,8	9,3	9,5	10
multiplicité	6	2	2	4	1	2
distance	10,1	10,7	10,8	11,5	11,1	12,8
multiplicité	2	2	8	2	1	4

FIG. 33 PARA AZOXY ANISOLE



le modèle moléculaire

fonction distance interatomique



et distribution lineaire d'atomes 100°C

clinées sur l'axe. On peut donc calculer un angle θ moyen qui permet d'ajuster la position des pics de distances interatomiques du modèle à la fonction de distribution calculée par une relation du type $d_{\text{modèle}} \cdot \cos\theta_m = d_{\text{exp}}$.

Le calcul effectué pour ajuster les positions des trois premiers pics de chacune des fonctions conduit au résultat suivant :

Distance théorique modèle A	Distribution d'atomes A	$\cos\theta_m$	θ_m
1,5	1,2	0,83	34°
4,3	3,7	0,86	30°5
6,6	6,1	0,91	23°

Ce calcul permet donc de situer l'angle le plus probable entre l'axe de la molécule et l'axe d'isotropie entre 20° et 35°, ce qui correspond bien au maximum de la loi $2\pi f(\theta)\sin\theta$.

L'introduction d'une inclinaison moyenne des molécules permet de justifier de façon satisfaisante l'existence d'un pic à 3,7 Å sur la fonction de distribution ; le léger maximum à 4,2 Å correspondrait alors aux molécules parallèles à l'axe d'isotropie.

Les distributions linéaires d'atomes, sont donc sensibles à l'inclinaison moyenne des molécules sur l'axe d'isotropie.

La nature statistique de ces fonctions permet donc de constater que la direction du plus grand nombre de molécules

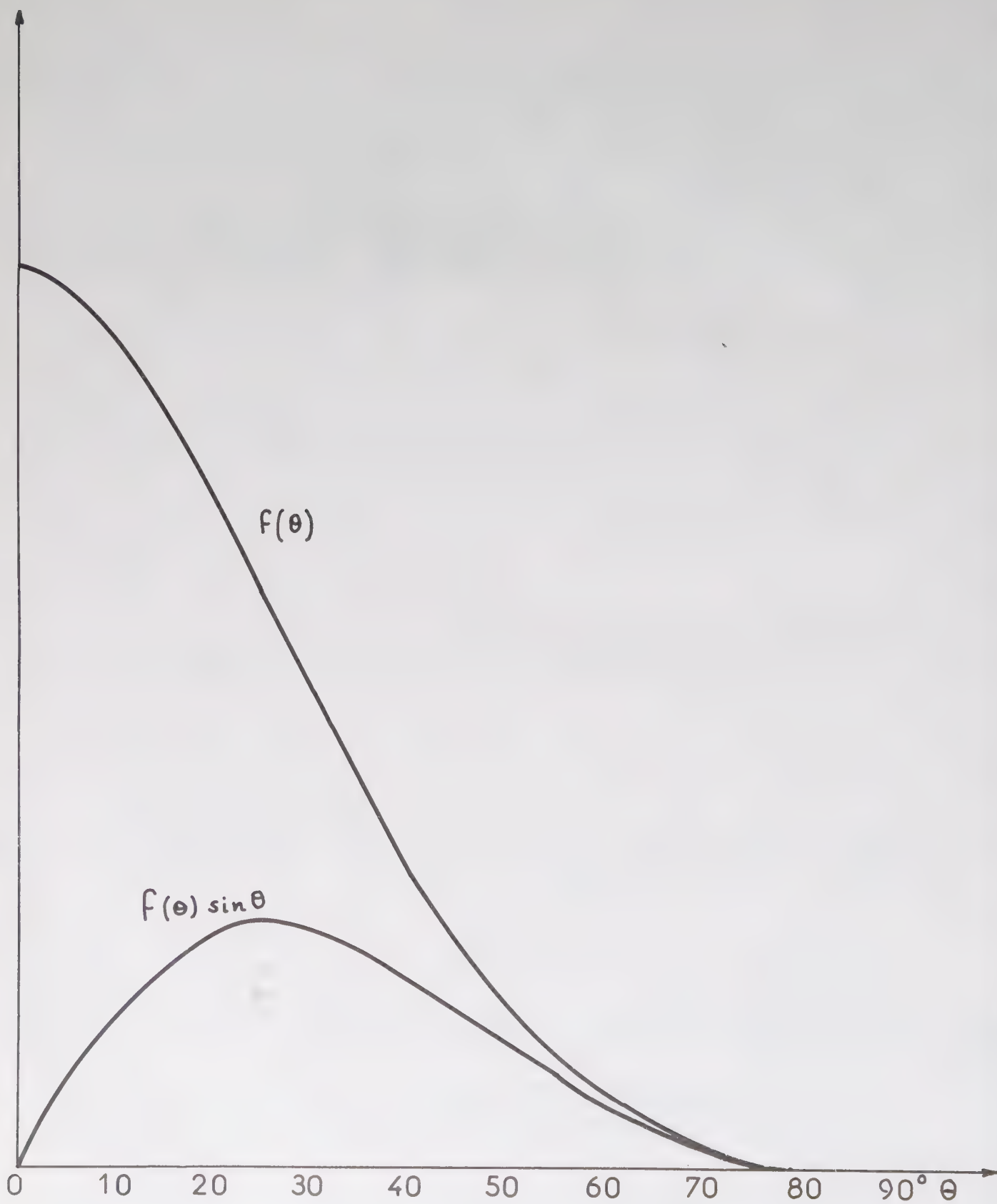


FIG. 34. PAA. LES FONCTIONS $f(\theta)$ ET $f(\theta) \sin \theta$

dans le milieu orienté par un champ magnétique n'est pas la direction de l'axe d'isotropie, mais l'ensemble des directions faisant avec cet axe un des angles compris entre 20° et 35° environ, ce qui est conforme à la loi $2\pi f(\theta)\sin\theta$ de répartition angulaire des molécules.

Nous pensons qu'il sera possible, connaissant la loi $f(\theta)$ de retrouver les fonctions de distribution linéaire d'atomes, en effectuant des superpositions des fonctions distances interatomiques des molécules en projection sur l'axe d'isotropie, en pondérant chaque fonction par la valeur correspondante de $f(\theta)\sin\theta$, ce qui constituerait une justification supplémentaire de notre interprétation.

Les fonctions de distributions linéaires d'atomes que nous avons obtenues pour le P.A.A., sont donc complètement interprétables si on connaît la structure moléculaire et la loi de répartition angulaire des molécules.

2-ETUDE DE LA SECTION MERIDIENNE DE L'ESPACE RECIPROQUE A DIFFERENTES TEMPERATURES

Lorsqu'on effectue l'étude en température d'une préparation nématique orientée, on constate de fortes variations de l'intensité méridienne, pour les valeurs faibles du module du vecteur diffusion ($0,5 \text{ \AA}^{-1}$ à $3 \text{ \AA}^{-1}$).

Les fonctions de distribution linéaires d'atomes, obtenues par transformation de Fourier, ne sont que peu sensibles à ces variations et ne peuvent en aucun cas nous renseigner sur l'origine de ce phénomène.

Il est donc important d'examiner avec soin l'intensité méridienne, avec une longueur d'onde plus grande que celle du molybdène, pour avoir une meilleure résolution.

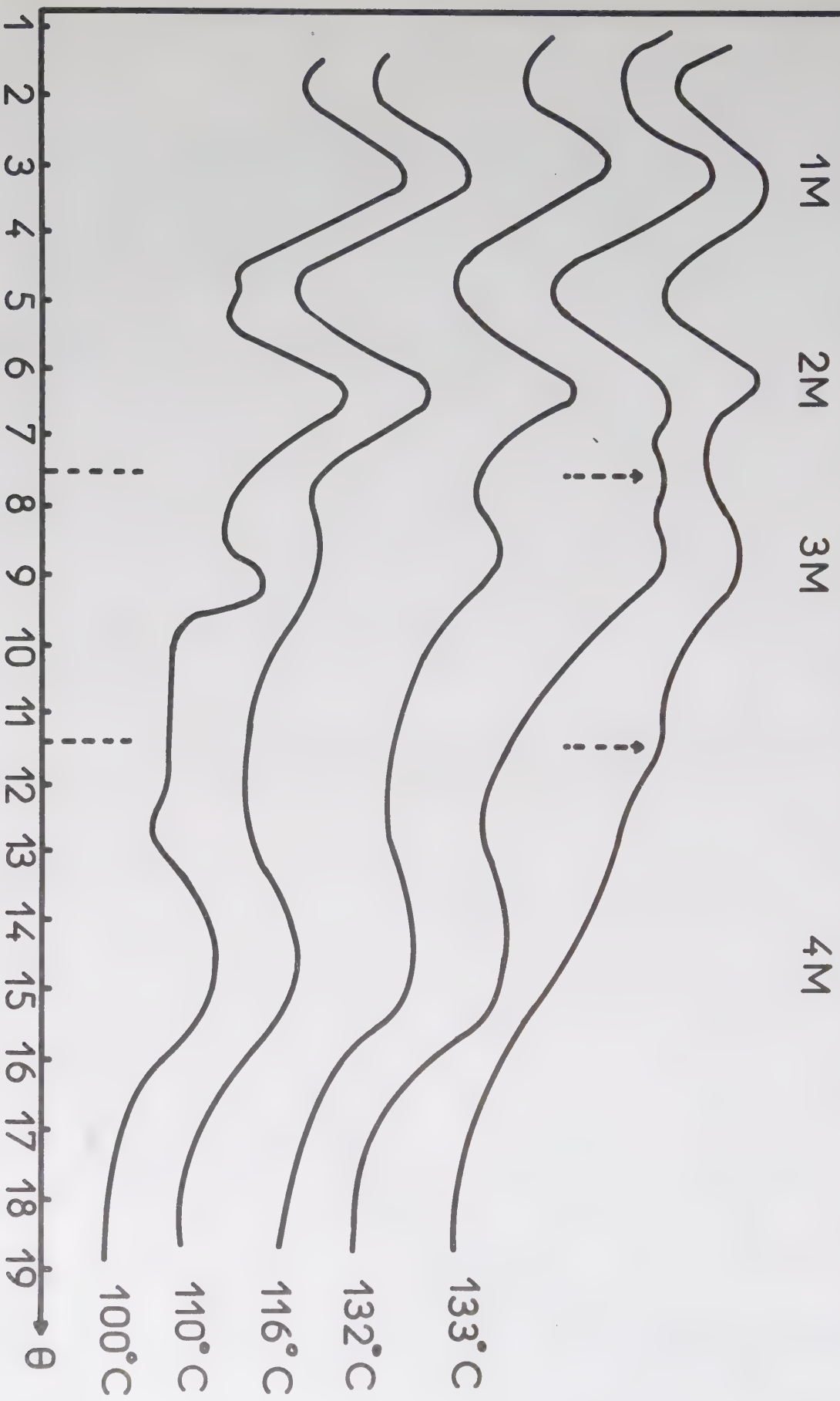


FIG. 35 P.A.A. INTENSITE MERIDIENNE

Nous avons effectué cette étude avec le rayonnement du cuivre ($\text{CuK}\alpha$) ; sur la figure 35 nous avons regroupé les diverses sections méridiennes en décalant volontairement les courbes.

On peut alors faire plusieurs constatations :

1) - Il n'y a pas de déplacement de la position des pics 1M, 2M, 3M et 4M lorsque la température varie.

2) - Prenons pour référence la section à 116°C . Lorsque la température diminue, la résolution des pics dus aux interférences intramoléculaires augmente ; l'intensité diffusée en dehors des principaux anneaux diminue, ce qui est caractéristique de l'augmentation de l'ordre par diminution de l'agitation thermique.

Au contraire, lorsque la température augmente, il apparaît un pic supplémentaire entre 2M et 3M à $7^\circ 5' \theta_B$, très visible à 132°C . On remarque aussi une augmentation importante de l'intensité diffusée entre $10^\circ\theta_B$ et $13^\circ\theta_B$, avec apparition d'un maximum très flou sur la section méridienne à 133°C , à $11^\circ 5' \theta_B$.

L'intensité diffusée dans la direction de l'axe d'isotropie dépend à la fois de la structure interne de la molécule et de la loi de répartition angulaire des molécules $f(\theta)$. Le seul facteur qui peut varier de façon sensible avec la température est évidemment la loi $f(\theta)$.

La diffusion méridienne correspond à la structure du milieu en projection sur l'axe d'isotropie ; les variations de la fonction $2\pi f(\theta)\sin\theta$ qui a un maximum large, ne peuvent pas en général, modifier le phénomène de diffusion de façon notable ; nous en trouvons une justification dans le fait qu'il n'y a pas de déplacement des anneaux 1M, 2M, 3M et 4M.

Seule la diffusion intermoléculaire de paquets perpendiculaires à l'axe d'isotropie, peut permettre d'expliquer la variation importante de l'intensité diffusée dans la direction

méridienne ; la fonction $f(\theta)$ est alors différente de zéro lorsque $\theta = 90^\circ$.

Il y a pour ces paquets, interversion des processus de diffusion ; ils diffusent dans la direction méridienne par interférences intermoléculaires et dans le plan équatorial par interférences intramoléculaires.

Nous allons voir que ce phénomène permet d'expliquer de façon satisfaisante, les variations de l'intensité méridienne.

1) - La position du pic supplémentaire à $7^\circ 50'_B$ ($T = 132^\circ\text{C}$) correspond effectivement à la position limite de l'anneau principal 2E sur la direction méridienne ; il suffit d'examiner les sections obliques de l'espace réciproque pour s'en rendre compte : le maximum de l'anneau principal se déplace vers les angles faibles ; sa position limite se situe au voisinage de l'anneau 2M (fig. 12 et 13).

Cet anneau supplémentaire n'apparaît pas à toutes les températures car sa position limite varie avec la température ; il se confond avec 3M à 133°C et avec 2M à 110°C et 116°C .

Interprétons cet anneau en terme de diffusion entre molécules. Il correspond à des paquets perpendiculaires à l'axe d'isotropie ; les distances entre les molécules sont plus grandes que les distances entre molécules parallèles à l'axe d'isotropie. On peut donc penser que cet anneau est du à la diffusion intermoléculaire des régions fortement déformées de la texture nématique, perpendiculaire à l'axe d'isotropie.

A mesure que la température diminue, l'ordre croît dans la direction de l'axe d'isotropie, les régions de transition entre zones bien ordonnées de la phase nématique se déforment élastiquement ; la position de l'anneau se déplace vers les petits angles de diffusion.

2) - Lorsque la température est proche de celle du point de fusion isotrope, il y a apparition de paquets de molécules supplémentaires à 90° de l'axe d'isotropie ; la position de l'anneau correspondant aux interférences intermoléculaires est alors à $10^8 \theta_B$, ce qui correspond à des paquets bien organisés (le maximum de l'anneau 2E est à $10^\circ\theta$).

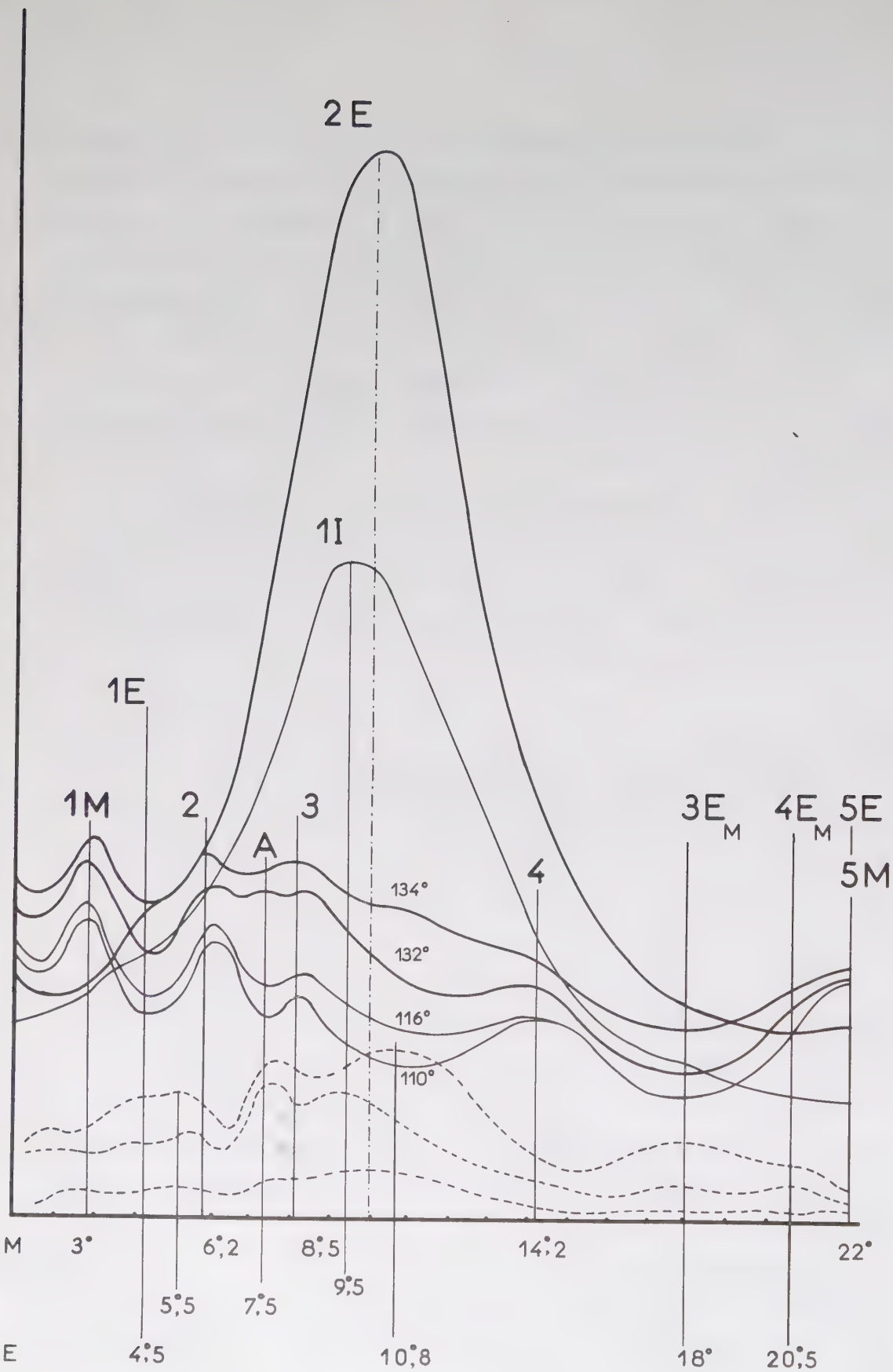
Ce type de diffusion est alors caractéristique du phénomène de désorientation des paquets qui précède l'apparition de la phase isotrope.

L'étude de l'intensité méridienne en fonction de la température, permet donc de mettre en évidence les déformations de la texture nématique, qu'elles soient dûes à de fortes torsions du milieu, ou à une augmentation du domaine d'oscillation angulaire des paquets.

L'information intermoléculaire, étudiée au voisinage de la direction méridienne est donc une information très fine sur la structure du milieu. La raison essentielle en est qu'elle ne provient que des molécules dont les axes sont dans le plan équatorial de l'espace, ce que nous avons signalé lorsque nous avons développé le modèle de Falgueirettes.

On peut essayer de préciser de manière semi quantitative, l'ordre de grandeur des distances entre molécules dans les différents processus. Si on admet qu'il n'y a pas de paquets bien organisés, perpendiculaires à l'axe d'isotropie, à la température la plus basse, l'intensité méridienne donne effectivement l'intensité diffusée par interférences intramoléculaires, par l'ensemble du milieu, dans la direction de l'axe d'isotropie.

Les différences $I_{132^\circ\text{C}}(S) - I_{100^\circ\text{C}}(S)$, $I_{116^\circ\text{C}} - I_{100^\circ\text{C}}(S)$ vont représenter effectivement l'intensité diffusée par interférences intermoléculaires, dans la direction méridienne (courbes en pointillés sur la fig. 36).



De cette manière, on met en évidence une série de maximums à :

θ_B $5^\circ 5$ $7^\circ 5$ $10^\circ 5$ 18° $20^\circ 5$

Le maximum à $5^\circ 5 \theta_B$ a la même position angulaire que $1E$ mais sur la direction méridienne on peut le noter $1E_M$.

Les maximums à $7^\circ 5 \theta_B$ et $10^\circ 8 \theta_B$ sont ceux que nous avons mis en évidence par examen des courbes d'intensité.

Nous avons noté $3E_M$ et $4E_M$ deux contributions supplémentaires à $18^\circ \theta_B$ et $20^\circ 5 \theta_B$ qui peuvent provenir du processus intramoléculaire des molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie.

On peut donner l'ordre de grandeur des distances moyennes entre molécules en cherchant les extrémums de la fonction $J_0(Sr)$ (zéros de $J_1(Sr)$).

θ_B	S	r
$5^\circ 5$	0,78	9 $\overset{\circ}{A}$
$7^\circ 5$	1,06	6,6 $\overset{\circ}{A}$
$10^\circ 8$	1,56	4,5 $\overset{\circ}{A}$

Chapitre XI

L'ORDRE DANS LA PHASE NEMATIQUE

- 1 - LES FONCTIONS DE REPARTITION ANGULAIRE DES MOLECULES :
DETERMINATION DU DEGRE D'ORDRE
- 2 - VALIDITE DES HYPOTHESES PERMETTANT DE DETERMINER LES
FONCTIONS DE REPARTITION ANGULAIRE
- 3 - THEORIE STATISTIQUE MOLECULAIRE DE L'ETAT NEMATIQUE
- 4 - VERIFICATION QUALITATIVE DES REGLES DE MAIER

- 0 - 0 - 0 - 0 -

1- LES FONCTIONS DE REPARTITION ANGULAIRE DES MOLECULES : DETERMINATION DU DEGRE D'ORDRE

Dans les chapitres précédents, nous avons pu atteindre la structure du paquet, donc l'ordre à courte distance dans la phase nématique ; nous avons pu suivre de façon plus qualitative, la variation de cette structure en fonction de l'angle θ des molécules avec l'axe d'isotropie du milieu.

Une connaissance plus complète de la phase nématique nécessite la détermination de la loi de répartition angulaire des molécules.

La détermination de la loi $f(\theta)$ est possible à partir des diagrammes de rayons X ; nous avons décrit (chap. IV) la méthode qui a permis à Falgueirettes d'établir les fonctions de répartition angulaire pour le para-azoxyanisole.

La connaissance de la fonction $f(\theta)$ permet d'atteindre $\overline{\sin^2 \theta}$:

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\theta) \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) \sin \theta d\theta}$$

ainsi que les valeurs du degré d'ordre :

$$S = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \theta}$$

Le degré d'ordre qui permet de caractériser l'écart moyen de l'orientation des divers axes moléculaires, est égal à 1 pour une phase complètement orientée, dans laquelle toutes les molécules seraient parallèles à l'axe d'isotropie, et égal à zéro dans le cas où toutes les orientations sont probables donc pour le liquide isotrope.

Dans les liquides nématiques , S dépend fortement de la température et augmente lorsque la température décroît.

On peut déterminer S , à partir des indices de réfraction principaux (1) et à partir des susceptibilités magnétiques principales (2) (3); on peut le déterminer aussi à partir du dichroïsme en IR et UV (4) (5) par résonance magnétique nucléaire (6) (7) (8) (9). La comparaison des divers résultats pour le para-azoxyanisole montre qu'aux erreurs expérimentales près, les diverses méthodes conduisent à un degré d'ordre bien défini, à une température donnée (10).

2-VALIDITE DES HYPOTHESES PERMETTANT DE DETERMINER LES FONCTIONS DE REPARTITION ANGULAIRE

La méthode de détermination de l'ordre par rayons X permet d'atteindre directement la fonction $f(\theta)$.

Cette détermination est rendue possible si on fait deux hypothèses essentielles :

1) - Il n'y a pas de molécules à 90° de l'axe d'isotropie. Nous avons vu dans le chapitre précédent, qu'une telle hypothèse n'est pas valable en toute rigueur puisque nous avons mis en évidence l'existence de ces molécules.

Des résultats obtenus par d'autres méthodes (temps de relaxation (11)) permettent de conclure que la probabilité d'orientation perpendiculaire des molécules de para-azoxyanisole est de 1 % de la valeur pour une distribution uniforme (liquide isotrope).

La première hypothèse paraît vérifiée à une très bonne approximation, surtout pour des températures assez éloignées du point de fusion isotrope.

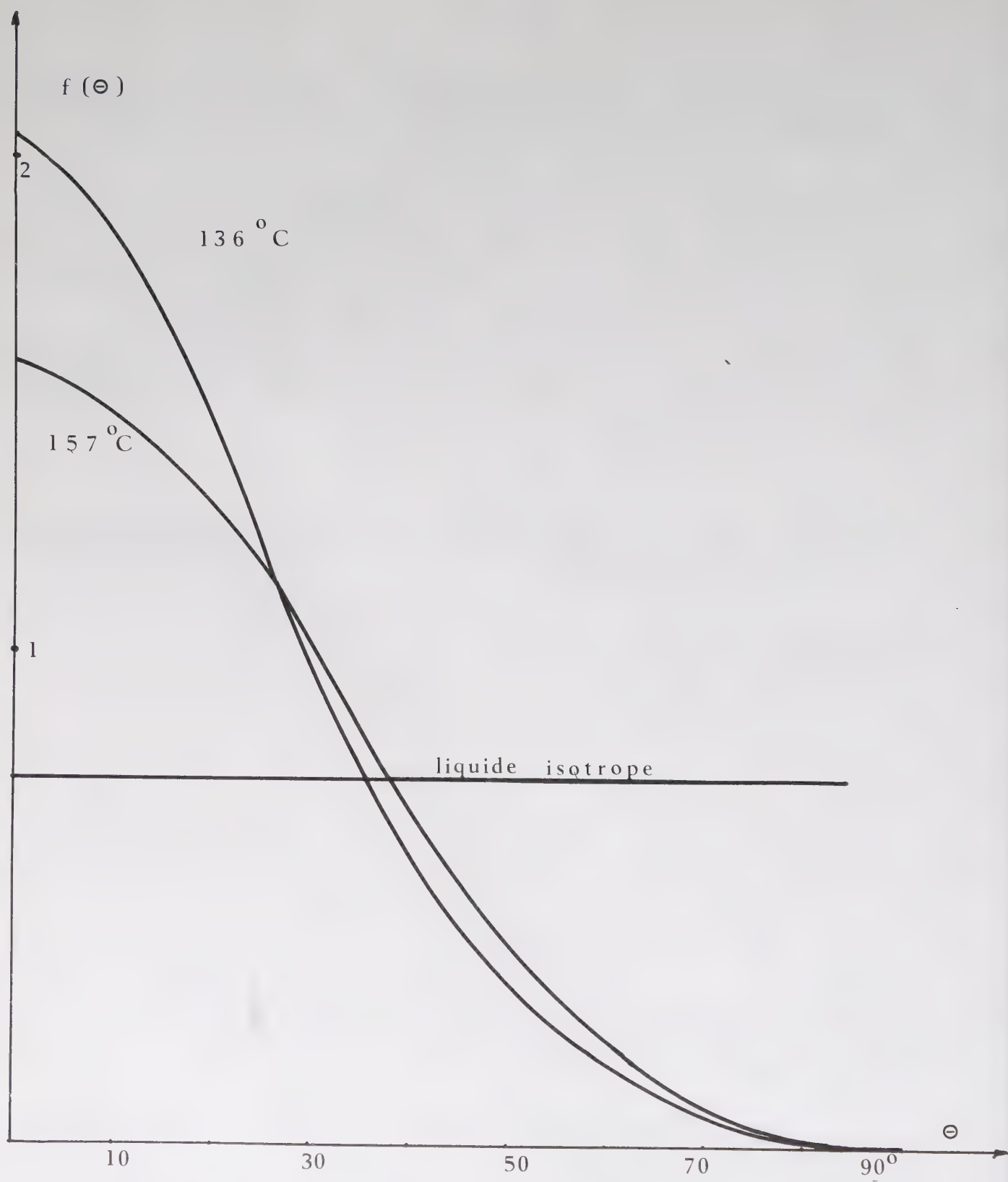


FIG 37 PARA AZOXY PHENETOLE

2) - La deuxième hypothèse suppose que la structure du paquet ne varie pas en fonction de l'angle θ , ce qui revient à supposer que sur les diagrammes de diffusion, le diamètre de l'anneau principal est le même quel que soit l'angle du vecteur diffusion avec l'axe d'isotropie du milieu.

Nous avons vu dans les chapitres précédents, que la structure du paquet variait de façon continue avec l'angle θ ; l'hypothèse de la constance de la structure du paquet n'est donc qu'une première approximation.

Une fonction de répartition angulaire obtenue à partir d'un diagramme de diffusion ne sera donc qu'une approximation de la loi de répartition effective dans le milieu. Seul le fait que cette fonction conduise à une valeur correcte du degré d'ordre peut constituer une preuve de sa validité.

Nous avons, dans un premier temps, programmé l'inversion directe de l'équation intégrale (4,9) pour pouvoir calculer la fonction $f(\theta)$ sans approximation, et vérifier la validité des résultats obtenus par Falgueirettes pour le para-azoxy-anisole.

Nous avons ensuite, appliqué la méthode à la détermination du degré d'ordre des phases nématiques du para-azoxy-phénétol et de l'anisaldazine.

PARA-AZOXYPHENETOLE (fig. 37)

Fusion nématique 136°

Fusion isotrope 166°

Valeurs du degré d'ordre déduites des fonctions $f(\theta)$

136°	140°	150°	161°
0,55	0,54	0,50	0,47

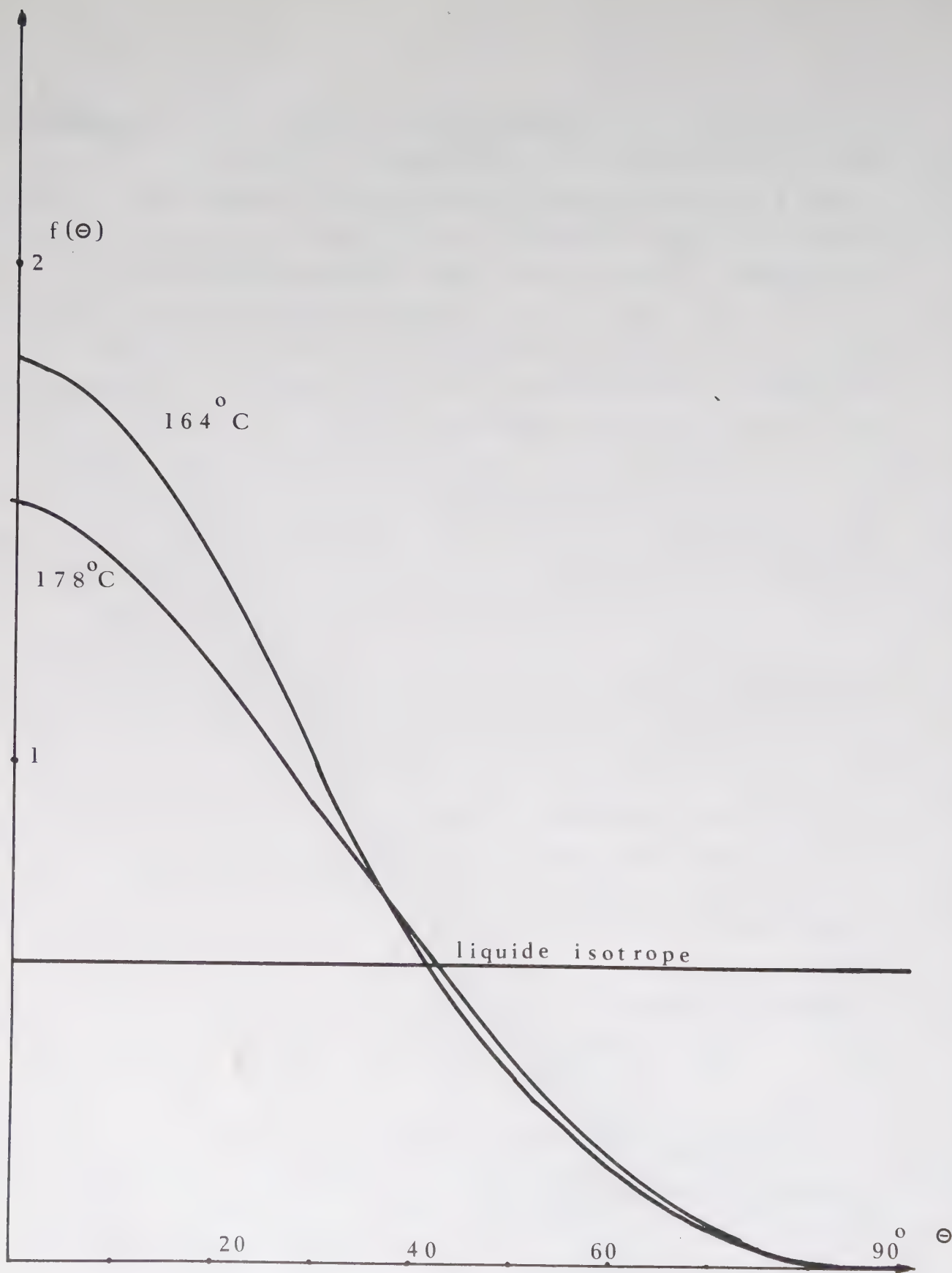


FIG. 38 ANISALDAZINE

ANISALDAZINE (fig. 38)

Fusion nématique 169°

Fusion isotrope 186°

Valeurs du degré d'ordre déduites de $f(\theta)$

164°	168°	172°	178°
0,54	0,52	0,50	0,48

3-THEORIE STATISTIQUE MOLECULAIRE DE L'ETAT NEMATIQUE

Une théorie complète de l'état nématique s'avère très complexe à réaliser ; on doit en effet tenir compte, dans l'expression du potentiel intermoléculaire des interactions entre dipôles permanents, des forces qu'on désigne généralement sous le nom de forces de Van Der Waals et qui conduisent à des forces de cohésion proportionnelle à $1/r^7$: (donc essentiellement les forces de dispersion de London) ainsi que les répulsions entre molécules et ceci pour un milieu très anisotrope composé de molécules elles-mêmes très anisotropes.

La première des théories proposées est due à Born (1916) ; elle suppose que les forces d'interaction sont essentiellement les forces d'orientation entre dipôles permanents ; cette théorie ne concorde absolument pas avec l'expérience, puisqu'elle prévoit la ferroélectricité de toutes les phases nématiques, alors que cette propriété n'a jamais pu être observée ; le passage à l'état isotrope se ferait à un point de transition de 2ème ordre (point de Curie) alors qu'on a montré depuis qu'il s'agissait effectivement d'un véritable changement de phase.

Maier et Saupe (12) ont proposé une théorie sur l'ordre à grande distance basée uniquement sur les forces de dispersion en supposant que la phase nématique était simplement constituée par des molécules quelconques se déplaçant dans un champ de forces intermoléculaires non spécifique .

En supposant que les interactions entre molécules peuvent être remplacées par un champ interne, on peut assigner à chaque molécule une énergie potentielle D qui dépend de l'angle de l'axe moléculaire avec l'axe d'isotropie, du degré et du volume moléculaire.

$$D = + \frac{1}{2} \frac{A}{V^2} S (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta)$$

L'application de la statistique de Boltzmann conduit à une expression de $\sin^2 \theta$ de la forme :

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta e^{-\frac{D}{kT}} d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin \theta e^{-\frac{D}{kT}} d\theta}$$

Cette théorie laisse présumer des règles suivantes :

1) - Tous les liquides nématiques ont le même degré d'ordre au voisinage du point de clarification $S \sim 0,44$.

2) - Si on porte le degré d'ordre d'une phase nématique en fonction de $\chi = \frac{T}{T_k} \cdot \frac{V_k^2}{V^2}$ on obtient une courbe généralement valable pour toutes les substances nématiques.

Cette théorie, en raison de la simplicité du potentiel choisi , ne peut conduire à aucune loi quantitative précise , pourtant les valeurs du degré d'ordre obtenus pour de nombreux cristaux liquides, satisfont à cette loi au moins de manière qualitative (13).

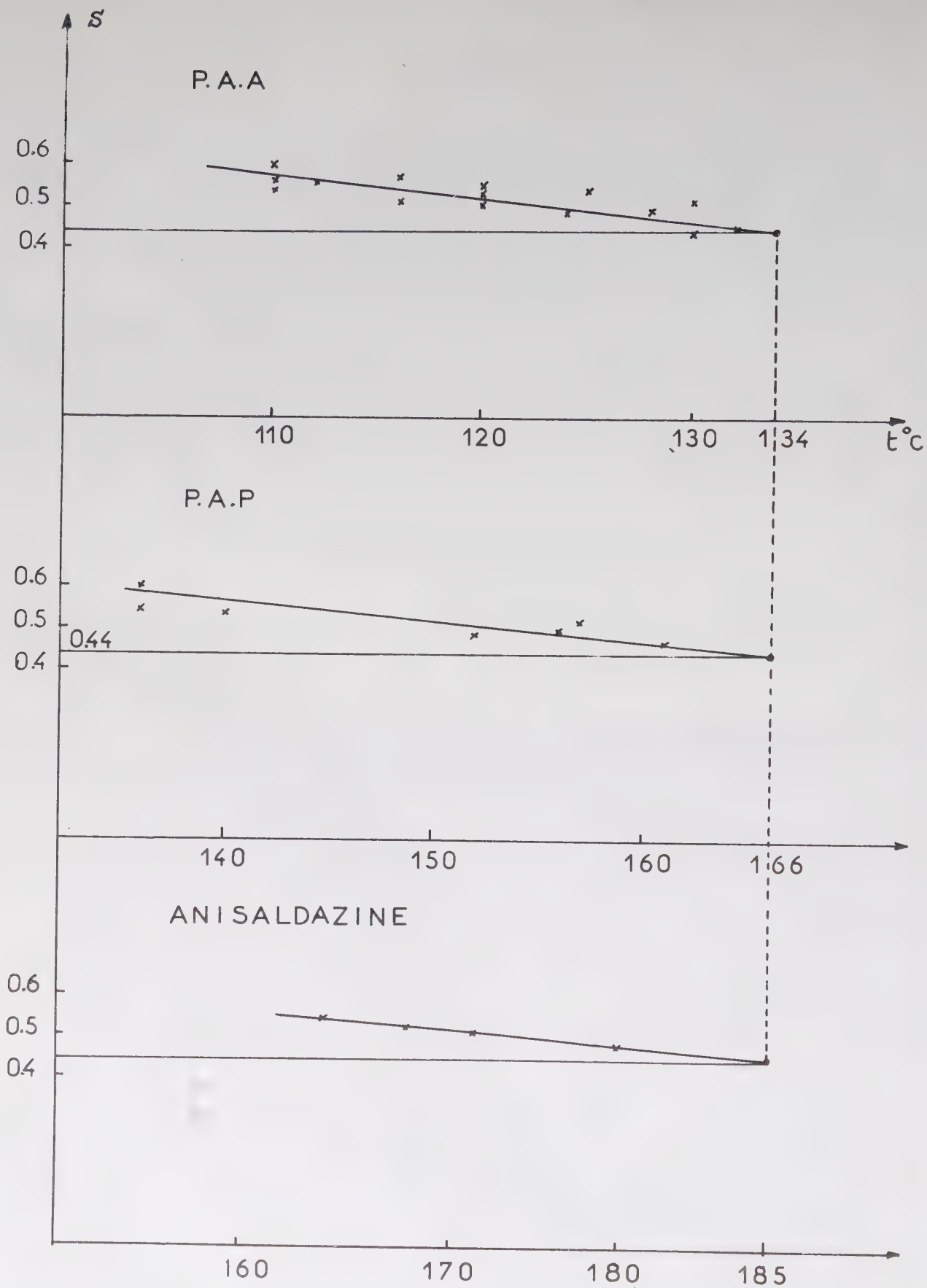


FIG. 39 VARIATION DU DEGRE D'ORDRE

4-VERIFICATION QUALITATIVE DES REGLES DE MAIER

La température réduite qu'on peut écrire :

$$\tau = \frac{T}{T_k} \cdot \frac{d_k^2}{d^2}$$

en introduisant les densités, est égale à 1 au point de fusion isotrope.

On peut, pour comparer qualitativement les résultats entre eux, supposer que d_k^2/d^2 est égal à 1. L'écart au point de fusion isotrope exprimé en température réduite peut se mettre sous la forme :

$$1 - \tau = 1 - \frac{T}{T_k} = \frac{T_k - T}{T_k} = \frac{t_k - t}{T_k}$$

Nous avons examiné la variation du degré d'ordre en fonction de la température pour le para-azoxyanisole et le para-azoxyphénétol et l'anisaldazine.

Nous avons tracé tout d'abord S en fonction de $t_k - t$ (fig. 39). La variation est pratiquement linéaire, sans doute parce que nous ne calculons les valeurs de S que pour des températures éloignées du point de fusion isotrope. On vérifie par extrapolation que le degré d'ordre peut être effectivement voisin de 0,44 au passage à l'état isotrope.

On vérifie alors que le degré d'ordre est le même pour des températures qui s'écartent également du point de fusion isotrope.

Nous avons ensuite étudié la variation de S en fonction de $100 T/T_k$ et comparé ces résultats aux résultats obtenus par R.M.N. ou par l'optique (fig. 40) ainsi qu'à la courbe universelle de Maier.

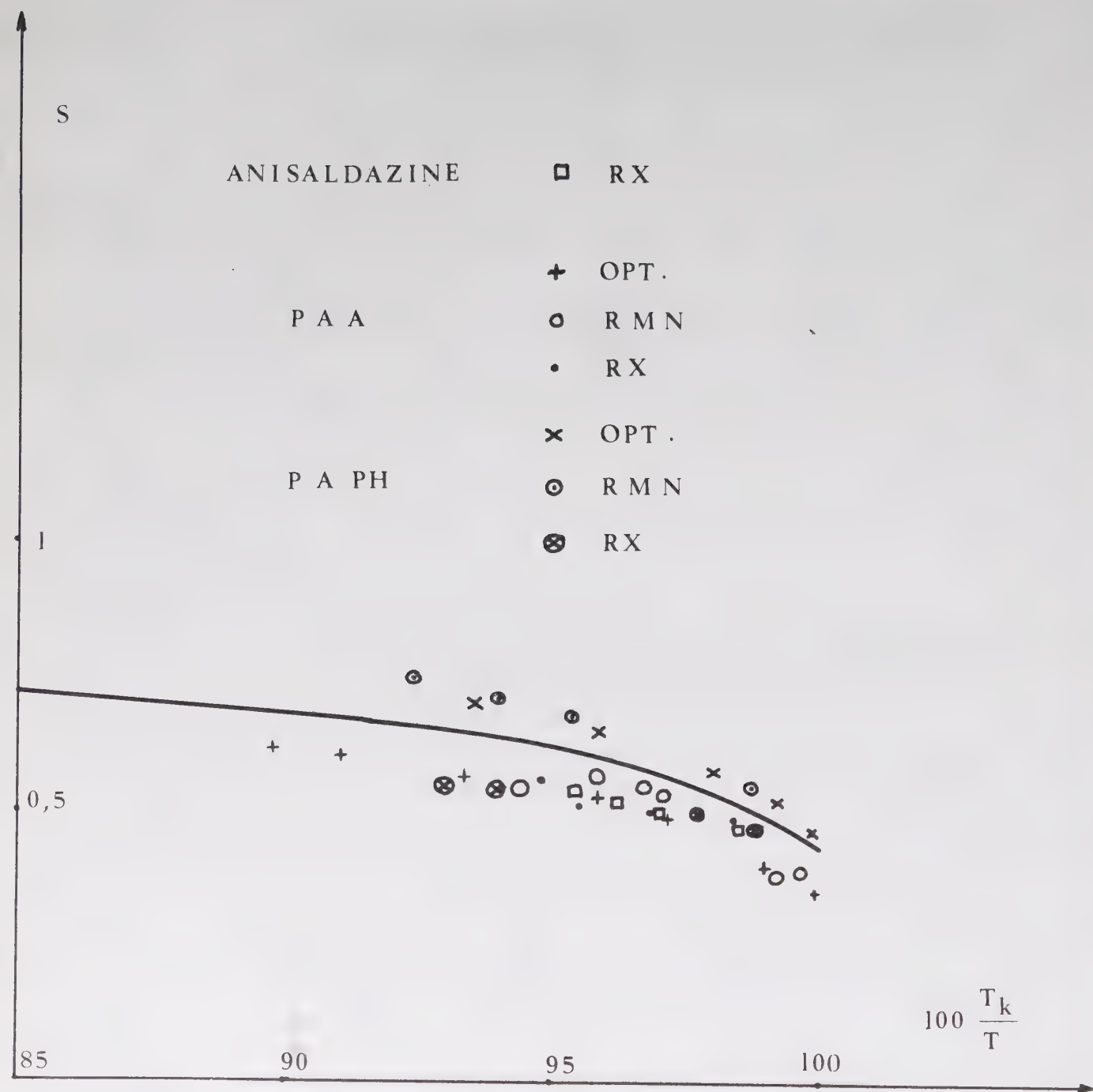


FIG. 40 DEGRÉ D'ORDRE dans la PHASE NEMATIQUE

$t_k - t$	P.A.A.	P.A.Ph	Anisaldazine
5°	0,47	0,47	0,47
10°	0,50	0,50	0,49
15°	0,53	0,52	0,51
20°	0,55	0,54	0,53
25°	0,58	0,56	0,56

Pour le para-azoxyanisole, les valeurs du degré d'ordre obtenus à partir du diagramme de diffusion X sont tout à fait comparables à celles qu'on obtient par d'autres méthodes.

Pour le para-azoxyphénétol, les valeurs de S sont nettement plus faibles que les valeurs obtenues par R.M.N. ou à partir des biréfringences optiques (14).

Il est donc probable que nos conditions expérimentales actuelles, champ magnétique faible (300 Gauss) et épaisseur de la préparation : 2 mm (pour $\text{CuK}\alpha$), ne permettent pas d'obtenir l'effet d'orientation maximum. Une étude supplémentaire, dans des conditions expérimentales plus spécifiques, permettra de comparer les degrés d'ordre du P.A.A. et du P.A.P.

Les valeurs de S pour l'anisaldazine se placent qualitativement de façon correcte sur la courbe générale du degré d'ordre.

CONCLUSION

L'analyse des résultats classiques sur la diffusion des rayons X par des corps amorphes permet de préciser les conditions de validité des distributions moléculaires.

Les distributions moléculaires ne sont valables que si les molécules ont une symétrie presque sphérique et si leurs orientations mutuelles sont absolument quelconques.

Si la structure de la molécule est complexe, les interférences intermoléculaires et intramoléculaires se superposent et il n'est pas possible d'isoler l'un ou l'autre des deux effets.

En particulier, si la forme de la molécule est très anisotrope, les orientations mutuelles de deux molécules voisines ne sont plus quelconques. Dans ce cas, les distributions moléculaires ne sont plus applicables ; seules les distributions d'atomes peuvent conduire à des informations sur la structure du milieu mais la superposition des deux processus de diffusion rend pratiquement impossible toute interprétation ; il faut faire appel à d'autres techniques, et en particulier à la diffusion des neutrons, pour préciser la nature des contacts qui peuvent s'établir entre les molécules voisines.

Les molécules des corps nématogènes, sont en général de forme très anisotrope ; la diffusion des rayons X n'offrirait que peu de possibilités, si la structure de la phase nématique n'était caractérisée par des corrélations qui maintiennent les axes des molécules parallèles entre eux de manière statistique sur des dimensions de l'ordre de $0,2\mu$.

On peut alors, admettre qu'une molécule est environnée de molécules qui lui sont strictement parallèles tout au moins dans les régions non distordues de la phase nématique et suppo-

ser qu'on peut négliger les fluctuations d'un axe moléculaire par rapport aux axes des molécules environnantes.

On définit alors un modèle de l'ordre à courte distance : le paquet de molécules. L'étude d'une phase non orientée, dont le diagramme de diffusion est analogue à celui d'un liquide classique, ne permet pas de lever les ambiguïtés dues à la superposition des deux types d'interférences. On ne peut donc espérer aucun résultat du calcul des distributions radiales d'atomes pour le milieu nématique non orienté ou le liquide isotrope.

Lorsqu'on oriente la phase nématique, il y a une séparation assez nette des deux processus de diffusion. On peut alors traiter la section équatoriale et la section méridienne de l'espace réciproque comme si les deux processus étaient complètement séparés.

L'allure de la section équatoriale est guidée par la fonction interférence intermoléculaire, alors que la section méridienne est guidée par les interférences intramoléculaires.

On peut donc calculer des fonctions de distributions cylindriques en projection sur le plan équatorial du milieu orienté à partir de l'intensité équatoriale, et préciser la structure nématique.

A partir de la section méridienne, on peut calculer une fonction de distribution à une dimension qui renseigne sur la structure du milieu en projection sur l'axe d'isotropie.

Par ces méthodes, nous avons étudié la structure de la phase nématique de para-azoxyanisole, orientée par un champ magnétique, en fonction de la température.

Nous avons précisé un certain nombre de points concernant à la fois les méthodes de calcul et la structure de la phase nématique.

1-RESULTATS SUR LES METHODES DE CALCUL DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION

1) - Le calcul des fonctions de distribution nécessite la plus grande exploration possible de l'espace réciproque ; nous avons examiné théoriquement le rôle de sa limitation, sur les fonctions de distribution d'atomes calculées ; la validité de notre étude a été confirmée par le calcul des distributions d'atomes avec plusieurs valeurs de la borne supérieure de l'intégrale de Fourier ; nous avons donc pu conclure que les résultats obtenus à ce jour par cette méthode étaient généralement perturbés par les effets de diffraction.

2) - Pour obtenir une fonction de distribution qui ait un pouvoir de résolution correct, il faut introduire un facteur de ponctualisation ; pour ce faire, il suffit d'introduire au dénominateur de la fonction interférence expérimentale le carré du facteur de diffusion de l'atome ou le carré du facteur de diffusion moyen de la molécule.

Ponctualisation à l'atome :

La division par un terme tel que $f_c^2(S)$ qui est une fonction décroissante de S donne une importance relative trop grande aux valeurs de la fonction interférence expérimentale $i(S)$ aux grands angles de diffusion ; en effet, ces valeurs sont généralement les moins précises car elles correspondent à des intensités diffusées faibles auxquelles on doit appliquer des facteurs correctifs très grands.

On peut atténuer cet effet en multipliant $i(S)$ par une fonction exponentielle décroissante : $\exp(-a S^2)$ qui a pour avantage supplémentaire de faire converger la fonction $i(S)$ et d'atténuer les effets de diffraction.

La fonction de distribution obtenue est alors convoluée par la transformée de Fourier du facteur de convergence ce qui diminue la résolution.

La meilleure des solutions est un compromis qui dépendra de la qualité de la mesure de l'intensité et de la mise à l'échelle.

Nous avons alors constaté que les distributions d'atomes ainsi obtenues pour la phase nématique de para-azoxyanisole sont des distributions moléculaires non ponctualisées, en projection sur le plan équatorial de l'espace objet.

Ponctualisation à la molécule :

Nous avons conclu que la ponctualisation à la molécule qui consiste à ramener tous les atomes sur l'axe moléculaire, nécessitait une conformation particulière de la molécule ; il faut que l'axe passe par le centre de gravité de la molécule et par un nombre élevé d'atomes.

Cette méthode ne s'applique pas rigoureusement à l'étude de la phase nématique orientée, tout au moins aux distances intermoléculaires du premier cylindre de coordination, par contre, les fonctions de distributions d'atomes ou fonction de distribution de molécules non ponctuelles sont obtenues de manière très rigoureuse et paraissent suffisantes pour préciser l'ordre à courte distance dans la phase nématique.

2-RESULTATS CONCERNANT LA STRUCTURE DE LA PHASE NEMATIQUE

Nous avons pu caractériser la structure de la phase nématique par une fonction de distribution de deuxième espèce ; en particulier nous avons pu mettre en évidence les différents cylindres de coordination ainsi que la variation du rayon d'in-

teraction lorsque la température varie ; ce rayon diminue lorsqu'on approche le point de fusion isotrope mais ne paraît pas être inférieur à 20 Å.

Pour fixer un ordre de grandeur, un rayon d'interaction de 20 Å correspond à 50 molécules environnant une molécule donnée dans un plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie du paquet.

On doit alors distinguer entre l'ordre à courte distance précisé par le rayon d'interaction et l'ordre à grande distance fixé par une longueur de corrélation des orientations angulaires de l'ordre de 2.000 Å, dont l'étude est du ressort de la diffusion aux petits angles.

Le montage que nous avons réalisé est un montage classique de diffraction qui ne permet pas d'explorer la zone des petits angles ; les rayons X ne permettent alors que d'atteindre l'ordre à courte distance ; on peut décrire cet ordre en plaçant les centres moléculaires aux noeuds d'un réseau hexagonal et caractériser la structure nématique par un para-cristal à deux dimensions.

Nous avons complété l'étude de la structure de la phase nématique, par une analyse de la diffusion des molécules perpendiculaires à l'axe d'isotropie. Nous avons mis en évidence la diffusion des régions très déformées de la structure dont les molécules sont orientées à 90° de l'axe d'isotropie et qui sont soumises à des contraintes élastiques importantes, ainsi que les phénomènes de désorientations des domaines qui précèdent le passage à l'état isotrope.

Nous avons donc mis en évidence l'effet à courte distance des distorsions du milieu nématique ; les résultats que nous avons obtenus sont en excellent accord avec une théorie continue de la phase nématique.

3-RESULTATS CONCERNANT LA REPARTITION ANGULAIRE DES MOLECULES DANS LA PHASE NEMATIQUE

Les expériences de diffusion X nous ont permis de suivre qualitativement la variation de la structure du paquet en fonction de son angle avec l'axe d'isotropie.

Elles permettent aussi d'atteindre les fonctions de répartition angulaire des axes moléculaires ; la loi $f(\theta)$ obtenue, n'est qu'une première approximation de la loi de répartition véritable ; elle conduit toutefois à des valeurs correctes du degré d'ordre en bon accord qualitatif avec les lois de Maier ce qui à notre avis, constitue quand même, une justification du modèle de diffusion utilisé pour son calcul.

De toute façon, la résonance magnétique nucléaire permet d'atteindre le degré d'ordre de façon plus précise et plus rigoureuse aussi la détermination du degré d'ordre par rayons X ne paraît pas susceptible de développements ultérieurs importants.

Les rayons X restent cependant un outil précieux de l'étude des structures nématiques, à condition toutefois d'utiliser des préparations orientées. On pourrait sans doute améliorer la résolution de la méthode en faisant parallèlement des expériences de diffusion cohérente des neutrons, mais encore faudrait-il que le fait de deutérer les produits ne modifie pas de façon sensible l'ordre dans la phase nématique obtenue (certains travaux ont d'ailleurs conclu que l'alignement des molécules était moins complet quand on remplaçait les hydrogènes des groupes terminaux par du deutérium (1)). Par contre, les expériences de diffusion aux petits angles, jusqu'ici peu répandues (2), sont sans doute appelées à un développement important puisqu'elles doivent permettre de mesurer effectivement un rayon de corrélation des orientations des axes moléculaires et de suivre sa variation en fonction de la température à la fois dans le liquide nématique et le liquide isotrope.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction :

- 1 - G. Friedel - Les états mésomorphes de la matière
Ann. de Phys. 9e série t. XVIII (Nov.-Déc.1922)
- 2 - Zadoc Kahn J. - Sur les propriétés magnéto optiques
et électro optiques du P.A.A. , thèse Paris
1936 , A. n° 1626 n° 2492.
- 3 - Gray - Molecular structure and the properties of li-
quid crystals , 1962.
- 4 - Chatelain - Thèse Bull. Soc. Franç. Mineral. 1937
60 300.
- 5 - Furth et Sitte (1937) - Ann. Phys. Dtsch. 30 388.
- 6 - Zwetkoff - Acta physicochim. URSS 6, 865 (1937)
- 7 - C.W. Oseen - Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933)
- 8 - F.C. Frank - Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958)
- 9 - De Gennes - C.R. Acad. Sc. Paris.(1968)
- 10 - Hückel E. (1921) - Phys. Z. 22 561.
- 11 - Kast W. (1933) - Naturwiss. 21 , 737 (1934) Ann. phys.
19 , 571.
- 12 - Katz J.R. (1928) Naturwiss. 16 , 758.
- 13 - Glamann-Hermann Krummacker (1930) - Z. Kryst. Dtsch.
74 , 73.
- 14 - Stewart C.W. (1933) Trans Faraday Soc. 29, 982 ;(1936)
J. Chem. Phys.
- 15 - Chatelain - Bull. Soc. Franç. Mineral. Janv.-juin 1943.
- 16 - Fredericksz et Zolina Z. Kristallogr. Mineral. Petrog.
A 79 , 255 (1931).
- 17 - Falgueirettes - Thèse Montpellier 1958 - Bull. Soc.
Franç. Mineral. 1959 LXXXII 171-200.
- 18 - Vainshtein - X Rays Diffraction by chain molecules
1966 Elsevier.
- 19 - Chistyakov - p. ex. Structure of α benzene azo (Anisal
 α' naphtylamine) in the vitrified liquid crys-
talline state, soviet physics crystallography
vol. 8 n°4 january February 1964.
- Structure of n-n'nonoxybenzaltoluidine and

cholesteryl Caprate in the liquid crystal
state vol. 8 n°6 Mai-juin 1964.

Chapitre I

- 1 - A. Guinier - Théorie et Technique de la radiocristallographie , cinquième partie p. 403 Dunod.
- 2 - B.K. Vainshtein - Diffraction of X-Rays by chain molecules , Elsevier Publishing Company, p. 178.
- 3 - Hoseman et Bagghi - Direct Analysis of Diffraction by matter - 1962 - North Holland Publishing Company.

Chapitre II

- 1 - A. Guinier - Théorie et Technique de la radiocristallographie , p. 414.
- 2 - Fournet - Etude de la structure des fluides et des substances amorphes au moyen de la diffusion des rayons X - Handbuch der Physik , volume XXXII 1957.

Chapitre III

- 1 - International tables for X-Rays crystallography , Vol. II p. 322.
- 2 - W.L. Bragg and J. West , Phil. Mag (7) , 10 , 823 (1930)
- 3 - X-Ray diffraction procedures Klug Alexander Wiley p.608.
- 4 - A. Guinier - Théorie et technique de la radiocristallographie , p. 679.
- 5 - T. SUGAWARA - Sci. Reports Research Int. Tohoku University , vol. A 3 , p. 39 1951.
- 6 - Sneddon - Special Functions of mathematical physics and chemistry, Oliver and Boyd LTD.

Chapitre IV

- 1 - P. Chatelain - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. , 77 1954 p. 323.
- 2 - B.K. Vainshtein - Diffraction of X-Rays by chain molecules , p. 314.
- 3 - P. Chatelain - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. , 66 1943 p. 105.
- 4 - J. Falgueirettes - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. , 171 1959.

- 5 - Alexander et Michalik - Acta Cryst. 12 (1959) 105.
- 6 - Deas - Acta Cryst. 5 (1952) 542.
- 7 - I.G. Chistyakov et B.K. Vainshtein - Soviet Physics Crystallography , 8 , 1964 p. 459.
- 8 - Falgueirettes - Thèse Montpellier 1958
- 9 - Whittaker et Wattson (1952) - A course of modern Analysis , 4e édition p. 229.

Chapitre V

Chapitre VI

- 1 - International tables for x-ray crystallography , vol. III p. 301.
- 2 - Whittaker E.J.W. (1953) Acta Cryst. G.B. , 6 , 222.
- 3 - B.K. Vainshtein - Diffraction of x-rays by chain molecules , p. 246.
- 4-5 - Chistyakov et Chaikovski - Study of the structure of nematic p-azoxyanisole in magnetic fields Soviet Physics Crystallography , vol. 12 n°5 Mars-Avril 1968.

Chapitre VII

Chapitre VIII

- 1 - Voir par exemple introduction (19)
- 2 - Communication privée - Montpellier-octobre 1967

Chapitre IX

- 1 - Bernal - Transaction of Faraday Society (1932)
- 2 - Galigné - non publié
- 3 - Braun, Hornstra et Leenhouts - Philips Research laboratories , Eindhoven Netherlands (à paraître)
- 4 - I.G. Chistyakov and V.M. Chaikovski - Soviet Physics Doklady , vol. 12 n°5 , novembre 1967.

Chapitre X

Chapitre XI

- 1 - P. Chatelain - Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist. 78
262 (1955).
- 2 - V. Zwetkoff - Acta Physicochim URSS 6, 865 (1937)
- 3 - A. Saupe et W. Maier - Z. Naturforsch. 16a 816 (1961)
- 4 - W. Maier et K. Markau - Z. Physik. Chem. N.F. 28 190
(1961)
- 5 - A. Saupe et W. Maier - cité (3)
- 6 - H. Lippmann - Ann Physik (7) 2, 287 (1958)
- 7 - J.D. Rowell, W.D. Phillips, L.R. Melby et M. Panar -
J. Chem. Physics 43 3442 (1965)
- 8 - T.J. Flautt et K.D. Lawson - Ordered fluids and liquid
crystals, Advances in chemistry series p. 27
(1967).
- 9 - A. Saupe - Angew. Chem. Internat. Edit/Vol 7 (1968)
n°2 p. 97.
- 10 - A. Saupe - idem p. 104 et figure.
- 11 - G. Meier et A. Saupe - Molecular crystals 1, 515
(1966)
- 12 - W. Maier et A. Saupe - Z. Naturforsch 14a 10 (1959)
- 13 - W. Maier et A. Saupe - Z. Naturforsch 15a 4 (1960)
- 14 - S. Chandrashekar, D. Krishnamurti et N.V. Madhusudana
Molecular crystal and liquid crystals - juin
1969 - vol. 8, Gordon and Breach Publishers.

Conclusion

- 1 - Carr - Ordered fluids and liquid crystals Advances in
chemistry series - American chemical Society
1967 .
- 2 - C.C. Gravatt and G.W. Brady - Small angle X-ray studies of
liquid crystal phase transition p. 355 vol. 7 - juin 1969

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Chapitre I - RAPPELS SUR LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN CORPS DE STRUCTURE QUELCONQUE.	11
Chapitre II - DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN LIQUIDE	27
Chapitre III - LES EFFETS DE DIFFRACTION	50
Chapitre IV - DIFFUSION DES RAYONS X PAR UNE PHASE NEMATIQUE ORIENTEE	72
Chapitre V - MONTAGE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX ..	86
Chapitre VI - CALCUL PRATIQUE D'UNE FONCTION DE DISTRIBUTION CYLINDRIQUE D'ATOMES ...	95
Chapitre VII - LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION D'ATO- MES DU PARA-AZOXYANISOLE	111
Chapitre VIII - LES DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES D'AXES MOLECULAIRES	123
Chapitre IX - LE CRISTAL ET LA PHASE NEMATIQUE	142
Chapitre X - RESULTATS OBTENUS A PARTIR DE LA SEC- TION MERIDIENNE DE L'ESPACE RECIPRO- QUE	151
Chapitre XI - L'ORDRE DANS LA PHASE NEMATIQUE	164
CONCLUSION	172
BIBLIOGRAPHIE	178

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté

des Sciences,

